

IULIA BRÎNDUȘA CIOBANU

GABRIELA APREOTESEI

ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ ȘI FIZICĂ STATISTICĂ

Aplicații

editura plm



ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ ȘI FIZICĂ STATISTICĂ

APLICAȚII

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

CIOBANU, IULIA BRÂNDUȘA

**Elemente de termodinamică și fizică statistică : aplicații / Iulia
Brîndușa Ciobanu, Gabriela Apreotesei. - Iași : PIM, 2018**

Conține bibliografică

ISBN 978-606-13-4737-7

I. Apreotesei, Gabriela C.

536.7

Cuprins

Prefață.....5

Capitolul 1

Termodinamică.....9

Capitolul 2

Fizică statistică.....143

Bibliografie.....238

Prefață

Conținutul cărții este structurat pe două capitole, *Termodinamică*, și *Fizică statistică*. Cartea cuprinde aplicații specifice celor două capitole ale fizicii și se adresează, cu precădere, studenților masteranzi de la Facultatea de Automatică și Calculatoare și de la Facultatea de Electronică și Telecomunicații, dar și cadrelor didactice din învățământul preuniversitar, cât și tuturor cititorilor care doresc să se specializeze în domeniile de activitate ce au tangență cu noțiunile de Termodinamică și Fizică statistică.

Capitolul 1 este dedicat principiilor Termodinamicii de echilibru în varianta neogibbsiană, cu referiri concrete la sistemele fizice, cum ar fi: gazul ideal, gazul real de tip Van der Waals, radiația termică, dielectricii izotropi, materialele cu proprietăți magnetice. În rezolvările problemelor s-a apelat la metoda transformărilor jacobiene, relațiile de simetrie Maxwell asociate transformatelor Legendre ale energiei interne, ecuațiile de stare corespunzătoare potențialelor termodinamice, ecuațiile fundamentale în exprimarea energetică și entropică.

Prima parte a *Capitolului 2* este consacrată conceptelor probabilistice de bază, cu aplicații la determinarea mărimilor: valoare medie, abatere pătratică medie, abatere standard, abatere standard relativă. Se discută comportarea unor distribuții concrete, cum ar fi: distribuția binomială, distribuția Poisson, distribuția Gauss. A doua parte a *Capitolului 2* conține probleme din domeniul Fizicii statistice de echilibru. Pe parcursul

rezolvărilor, modelarea fenomenelor se bazează pe raționamente specifice distribuțiilor microcanonică, canonică și macrocanonică, cu aplicații în cazul unor sisteme fizice, dintre care amintim: gazul ideal, amestecuri de gaze ideale, oscilatorul liniar armonic clasic, oscilatorul cuantic, oscilatorul armonic amortizat, sisteme de oscilatori, sisteme de rotatori, gaz de electroni degenerat.

Intenția noastră a fost ca materialul să constituie pentru cititori un instrument de studiu individual, care să ajute la formarea unei gândiri sistematice, și totodată, independente și creatoare. În acest scop, problemele au rezolvări amănunțite, cu explicații ale fenomenelor, justificarea etapelor de lucru și calcule detaliate.

Ca încheiere, să amintim cuvintele distinsului Profesor de Fizică Frederick Reif, Universitatea Berkely, California: *“Singura metodă de a învăța noi moduri de gândire este de a practica gândirea.”*

Autorii

Capitolul 1

TERMODICAMICĂ

P1. Se presupune că următoarele formule reprezintă ecuații fundamentale entropice pentru diferite sisteme fizice:

$$a) S = (R^2 / v_0 \theta)^{1/3} (NVU)^{1/3};$$

$$b) S = (R / \theta^2)^{1/3} (NU / V)^{2/3};$$

$$c) S = (R / \theta)^{1/2} (NU - R \theta V^2 / v_0^2)^{1/2};$$

$$d) S = (R^2 \theta / v_0^3) V^3 / (NU) = A \frac{V^3}{NU};$$

$$e) S = (R^3 / v_0 \theta^2)^{1/5} (N^2 V U^2)^{1/5} = A (N^2 V U^2)^{1/5};$$

$$f) S(U, V, N) = A (NU)^{1/2} \exp\left(-\frac{BUV}{N}\right);$$

$$g) U = (v_0 \theta / R) \cdot (S^2 / V) \cdot \exp[S / (NR)];$$

$$h) U = (R \theta / v_0) NV [1 + S / (NR)] \exp[-S / (NR)]$$

în care $R, v_0, \theta = ct$.

Unele dintre ele însă, nu respectă postulatele fundamentale ale termodinamicii. Să se găsească aceste ecuații și să se argumenteze care dintre postulate nu este respectat.

Rezolvare

Postulatul III al termodinamicii are următorul enunț: „Entropia unui sistem compus este aditivă față de sistemele componente și ca o consecință a acestei proprietăți rezultă că entropia este o funcție omogenă de ordinul unu în raport cu parametrii extensivi. Entropia unei stări de echilibru este o funcție uniformă, continuă și diferențiabilă de parametrii extensivi.”

Postulatul IV al termodinamicii poate fi formulat astfel: „Entropia oricărui sistem se anulează în starea pentru care $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, X_2} = 0$, sau atunci când $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.” Acest enunț mai este cunoscut și sub numele de principiul III al termodinamicii, sau principiul Nernst-Planck.

a) În ecuația $S = (R^2 / v_0 \theta)^{1/3} (NVU)^{1/3}$, $R, v_0, \theta = ct$. notăm $(R^2 / v_0 \theta)^{1/3} = A = ct$. $\Rightarrow S = A(NVU)^{1/3}$.

Se verifică condiția de omogenitate

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = A(\lambda U \lambda V \lambda N)^{1/3} = A \lambda (NVU)^{1/3} = \lambda S(U, V, N).$$

Se determină expresia temperaturii absolute. Obținem mai întâi $U = U(S, V, N)$.

$$S^3 = A^3 NVU \Rightarrow U = \frac{1}{A^3} \frac{S^3}{NV}$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{3S^2}{A^3 NV}.$$

Se observă că $T \rightarrow 0$ implică $S \rightarrow 0$. Deci este satisfăcut postulatul IV. Rezultă că ecuația dată este o ecuație fundamentală entropică.

$$b) S = (R / \theta^2)^{1/3} (NU / V)^{2/3}$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = A \left(\frac{\lambda N, \lambda U}{\lambda V} \right)^{2/3} = \lambda^{2/3} A (NU / V)^{2/3} = \lambda^{2/3} S(U, V, N)$$

rezultă că ecuația nu respectă condiția de omogenitate de ordinul unu și deci nu poate fi ecuație fundamentală entropică.

$$c) \text{ Ecuația } S = (R / \theta)^{1/2} (NU - R \theta V^2 / v_0^2)^{1/2} \text{ se mai poate scrie}$$

sub forma $S = A (NU - BV^2)^{1/2}$, din care rezultă

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = A (\lambda^2 NU - \lambda^2 BV^2)^{1/2} = \lambda A (NU - BV^2)^{1/2} = \lambda S(U, V, N)$$

Prin urmare, este verificată condiția de omogenitate de ordinul unu.

Se determină expresia energiei interne din relația

$$S^2 = A^2 (NU - BV^2)$$

$$NU = \frac{S^2}{A^2} + BV^2 \Rightarrow U = \frac{1}{N} \left(\frac{S^2}{A^2} + BV^2 \right)$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{2S}{A^2 N} \Rightarrow (\text{pentru } T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0).$$

Prin urmare, se verifică postulatul IV, deci ecuația poate fi considerată o ecuație fundamentală entropică a sistemului.

$$d) S = (R^2 \theta / v_0^3) \cdot V^3 / NU = A \frac{V^3}{NU}$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = A \frac{\lambda^3 V^3}{\lambda^2 NU} = \lambda A \frac{V^3}{NU} = \lambda S(U, V, N)$$

Rezultă că proprietatea referitoare la omogenitatea de ordinul unu este satisfăcută.

$$S = A \frac{V^3}{NU} \Rightarrow U = \frac{AV^3}{NS}$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = -\frac{AV^3}{NS^2} \Rightarrow$$

$\Rightarrow$ se obține o temperatură absolută negativă $\Rightarrow$ ecuația nu este fundamentală entropică.

$$e) S = (R^3 / v_0 \theta^2)^{1/5} (N^2 V U^2)^{1/5} = A (N^2 V U^2)^{1/5}$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = A (\lambda^2 U^2 \lambda^2 N^2 \lambda V)^{1/5} = \lambda A (N^2 V U^2)^{1/5} = \lambda S(U, V, N)$$

$\Rightarrow$ condiția de omogenitate de ordinul unu este satisfăcută.

Din ecuație se calculează

$$S^5 = A^5 N^2 V U^2 \Rightarrow U^2 = \frac{S^5}{A^5 N^2 V} \Rightarrow U = \frac{S^{5/2}}{A^{5/2} N V^{1/2}}$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{5}{2} \frac{S^{\frac{5}{2}-1}}{A^{5/2} N V^{1/2}} = \frac{5}{2} \frac{S^{3/2}}{A^{5/2} N V^{1/2}} = T$$

Se deduce că $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0$. Prin urmare, ecuația este fundamentală entropică.

$$f) S(U, V, N) = A (NU)^{1/2} \exp\left(-\frac{BUV}{N}\right)$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = A (\lambda^2 NU)^{1/2} \exp\left(-\frac{\lambda^2 BUV}{\lambda N}\right) \Rightarrow$$

$\Rightarrow$ nu este îndeplinită proprietatea referitoare la omogenitatea de ordinul unu $\Rightarrow$ ecuația nu este fundamentală entropică.

g) Ecuația $U = (v_0 \theta / R) \cdot (S^2 / V) \exp[S / (NR)]$

se mai scrie sub forma

$$U = A(S^2 / V) \exp(BS / N) \Rightarrow$$

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = A \left(\frac{\lambda^2 S^2}{\lambda V} \right) \exp \left(\frac{\lambda BS}{\lambda N} \right) = \lambda U(S, V, N).$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{2AS}{V} \exp \left(\frac{BS}{N} \right) + \frac{AS^2}{V} \frac{B}{N} \exp \left(\frac{BS}{N} \right)$$

$\Rightarrow T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0 \Rightarrow$ ecuația reprezintă o ecuație fundamentală entropică.

h) Ecuația $U = (R\theta / v_0) NV [1 + S / (NR)] \exp[-S / (NR)]$

se mai scrie sub forma

$$U = ANV [1 + S / (NR)] \exp[-S / (NR)] = ANV \left(1 + \frac{BS}{N} \right) \exp \left(-\frac{BS}{N} \right) \Rightarrow$$

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda^2 U(S, V, N) \Rightarrow$$

$\Rightarrow$ nu este respectată condiția de omogenitate de ordinul unu, prin urmare, ecuația nu este o ecuație fundamentală entropică.

P2. Se presupune că următoarele formule sunt ecuații fundamentale entropice pentru diferite sisteme fizice:

a) $S = NR \ln \left(\frac{UV}{N^2 R \theta v_0} \right);$

b) $S = \left(\frac{R}{\theta} \right)^{1/2} (NU)^{1/2} \exp[-V^2 / (2N^2 v_0^2)]$

în care $R, v_0, \theta = ct$.

Să se argumenteze care dintre aceste ecuații nu respectă postulatele fundamentale ale termodinamicii și să se arate care dintre postulate nu este respectat.

Pentru ecuația din cazul b) să se deducă parametrii intensivi entropici și ecuația fundamentală în reprezentarea energiei.

Rezolvare

a) Pentru ecuația $S = NR \ln \left(\frac{UV}{N^2 R \theta v_0} \right)$ se verifică omogenitatea

de ordinul unu în raport cu parametrii extensivi

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda NR \ln \left(\frac{\lambda^2 UV}{\lambda^2 N^2 R \theta v_0} \right) = \lambda NR \ln \left(\frac{UV}{N^2 R \theta v_0} \right) \Rightarrow$$

$$S(U, V, N) = \lambda S(U, V, N)$$

Prin urmare, este verificată proprietatea entropiei, conform căreia „Funcția $S(X)$ este omogenă de ordinul unu în raport cu parametrii extensivi.”

Se calculează mărimea $\frac{\partial S}{\partial U}$ egală cu inversa temperaturii absolute

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = NR \frac{\frac{UV}{N^2 R \theta v_0}}{\frac{UV}{N^2 R \theta v_0}} = NRU,$$

din care se observă că nu este verificat postulatul IV al termodinamicii (numit și principiul Nernst-Planck al termodinamicii), deoarece atunci când $T \rightarrow 0$ nu rezultă $S \rightarrow 0$.

b) Considerând ecuația $S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} (NU)^{1/2} \exp\left[-V^2 / (2N^2 v_0^2)\right]$,

se verifică omogenitatea de ordinul unu pentru S în raport cu parametrii extensivi

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} (\lambda^2 NU)^{1/2} \exp\left[-V^2 / (2N^2 v_0^2)\right] = \\ &= \lambda \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} (NU)^{1/2} \exp\left[-V^2 / (2N^2 v_0^2)\right] = \lambda S(U, V, N) \end{aligned}$$

Prin urmare, proprietatea de omogenitate este verificată.

Se determină mărimea $\frac{\partial S}{\partial U}$ egală cu inversa temperaturii absolute

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} &= \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} N^{1/2} \frac{1}{2} \frac{1}{U^{1/2}} \exp\left[-V^2 / (2N^2 v_0^2)\right] = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \left(\frac{N}{U}\right)^{1/2} \exp\left[-V^2 / (2N^2 v_0^2)\right] = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \frac{1}{u^{1/2}} \exp\left(-\frac{v^2}{2v_0^2}\right) \end{aligned}$$

în care $u = \frac{U}{N}$ și $v = \frac{V}{N}$.

Se observă că $T \sim u^{1/2}$. În concluzie, atunci când $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0$, deci este verificat postulatul IV al termodinamicii

(principiul Nernst-Planck al termodinamicii) conform căruia „Entropia $S(U, X)$ se anulează în starea în care mărimea $\frac{\partial U}{\partial S}$ se anulează.”

Pentru ecuația entropiei din cazul $b)$ se calculează parametrii intensivi entropici $F_i = \frac{\partial S}{\partial X_i}$ în care X_i sunt parametrii extensivi ai sistemului, alții decât S sau U .

Dacă parametrul extensiv este volumul, $X_1 = V$, parametrul intensiv entropic asociat va fi $F_1 = \frac{P}{T}$.

$$\begin{aligned} F_1 = \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} &= \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} (NU)^{1/2} (-1) \frac{2V}{2N^2 v_0^2} \exp\left(-\frac{V^2}{2N^2 v_0^2}\right) = \\ &= -\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \left(N^2 \frac{U}{N}\right)^{1/2} \frac{V}{N^2 v_0^2} \exp\left(-\frac{V^2}{2v_0^2}\right) = \\ &= -\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} u^{1/2} \frac{v}{v_0^2} \exp\left(-\frac{v^2}{2v_0^2}\right). \end{aligned}$$

Pentru parametrul extensiv $X_2 = N$, parametrul intensiv entropic asociat este $F_2 = -\frac{\mu}{T}$.

$$F_2 = \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} = -\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} U^{1/2} \frac{1}{2} \frac{1}{N^{1/2}} \frac{V^2}{N^3 v_0^2} \exp\left[-V^2 / (2N^2 v_0^2)\right].$$

Rezultă că ecuația $b)$ este, într-adevăr, corectă.

Se va determina ecuația energiei interne

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} (NU)^{1/2} \exp\left(-\frac{V^2}{2N^2 v_0^2}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N^{1/2}U^{1/2} = \frac{S}{\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{V^2}{2N^2v_0^2}\right)} \Rightarrow$$

$$U^{1/2} = \frac{S}{N^{1/2} \frac{R^{1/2}}{\theta^{1/2}} \exp\left(-\frac{V^2}{2N^2v_0^2}\right)} \Rightarrow$$

$$N^{1/2}U^{1/2} = \frac{S}{\left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{V^2}{2N^2v_0^2}\right)} \Rightarrow$$

$$U = \frac{S^2}{N \frac{R}{\theta} \exp\left(-\frac{V^2}{N^2v_0^2}\right)} \Rightarrow$$

ecuația fundamentală în reprezentarea energiei $U = U(S, X)$, de forma

$$\boxed{U = \frac{\theta}{R} \frac{S^2}{N} \exp\left[V^2 / (N^2 v_0^2)\right] = U(S, V, N)}.$$

P3. Pentru sistemul descris de ecuația fundamentală exprimată

sub forma $U = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{S^3}{NV}$, în care $R, v_0, \theta = ct.$, să se deducă:

a) cele 3 ecuații de stare;

b) $\mu = \mu(T, V, N)$;

c) să se traseze curba $P = P(V)$ la $T = \text{const.}$ și să se indice pe două astfel de izoterme sensul de creștere al temperaturii.

Rezolvare

a) Din $U = U(S, V, N)$ se vor determina ecuațiile de stare:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}; \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V}; \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N}.$$

$$T = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{3S^2}{NV} = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{3S^2 N}{N^2 V} = 3 \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{s^2}{v} = T(s, v)$$

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = + \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{S^3}{NV^2} = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{s^3}{v^2} = P(s, v)$$

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N} = -\frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{S^3}{N^2 V} = -\frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{s^3}{v} = \mu(s, v)$$

b) $\mu = \mu(T, V, N)$

$$T = 3 \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{S^2}{NV} \Rightarrow S^2 = \frac{TR^2 NV}{3v_0 \theta} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{TR^2 NV}{3v_0 \theta}}$$

$$\mu = -\frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{S^3}{N^2 V} = -\frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{1}{N^2 V} \frac{T^{3/2} R^3 N^{3/2} V^{3/2}}{(3v_0 \theta)^{3/2}} = -\left(\frac{R^2 V T^3}{27 v_0 \theta N} \right)^{1/2}$$

$$\boxed{\mu = \mu(T, V, N) = -\left(\frac{R^2 V T^3}{27 v_0 \theta N} \right)^{1/2}}.$$

c) Expresia presiunii se scrie sub forma $P(S, V, N) = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{S^3}{NV^2}.$

Din relația care exprimă temperatura absolută rezultă

$$T(S, V, N) = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{3S^2}{NV} \Rightarrow S^2 = \frac{TR^2 NV}{3v_0 \theta} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S = \left(\frac{TR^2 NV}{3v_0 \theta} \right)^{1/2} \Rightarrow$$

$$P(T, V, N) = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2} \right)^{2/2} \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{3/2} \frac{1}{3^{3/2}} \frac{(TNV)^{3/2}}{NV^2}$$

$$P(T, V, N) = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{R^3}{v_0^{3/2} \theta^{3/2}} \frac{1}{3^{3/2}} \frac{T^{3/2} N^{3/2} V^{3/2}}{NV^2} = \left(\frac{R^2 NT^3}{27v_0 \theta V} \right)^{1/2}$$

$$P(T, V, N) = \left(\frac{R^2 NT^3}{27v_0 \theta V} \right)^{1/2}$$

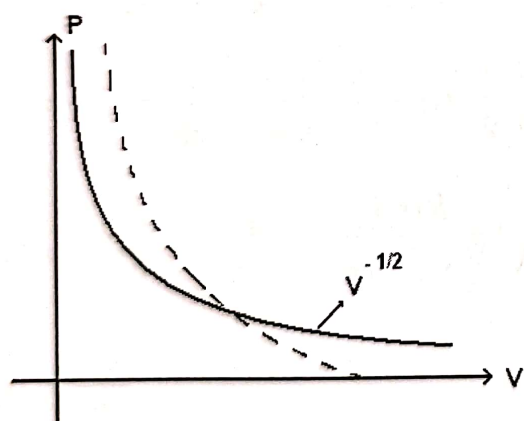


Fig.1

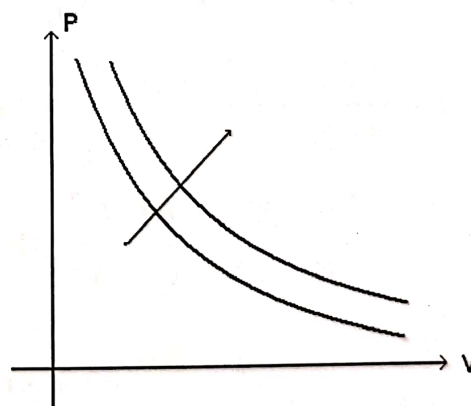


Fig.2

Figurile 1 și 2 prezintă curbele $P = P(V)$ la $T = \text{const.}$ În figura 1 este trasată continuu o izotermă din cazul problemei, comparativ cu izoterma trasată întrerupt pentru gazul ideal. În figura 2 sunt reprezentate două izoterme descrise de ecuația din problemă și se indică sensul de creștere al temperaturii.

P4. Pentru sistemul descris de ecuația fundamentală

$$u = (\theta / R) \cdot s^2 + (R\theta / v_0^2) \cdot v^2, \text{ în care } u = \frac{U}{N}, \quad s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N} \text{ și}$$

$R, v_0, \theta = \text{ct.}$, să se exprime $\mu = \mu(T, P)$ și să se determine cele 3 ecuații de stare.

Rezolvare

Ecuațiile de stare rezultă prin calculul următoarelor derivate parțiale:

$$1) T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial u}{\partial s} = 2 \frac{\theta}{R} s;$$

$$2) P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial u}{\partial v} = -2 \frac{R\theta}{v_0^2} v;$$

$$3) \mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

$$u = \frac{U}{N} = \left(\frac{\theta}{R} \right) \frac{S^2}{N^2} + \frac{R\theta}{v_0^2} \frac{V^2}{N^2} \Rightarrow U = \frac{\theta}{R} \frac{S^2}{N} + \frac{R\theta}{v_0^2} \frac{V^2}{N}$$

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N} = -\frac{\theta}{R} s^2 - \frac{R\theta}{v_0^2} v^2 = \mu(s, v).$$

Pentru a determina $\mu = \mu(T, P)$, din $\mu = \mu(s, v)$ se calculează

$$T = \frac{2\theta}{R} s \Rightarrow s = \frac{TR}{2\theta}$$

$$P = -\frac{R\theta}{v_0^2} 2v \Rightarrow v = -\frac{P v_0^2}{2R\theta}$$

$$\mu = -\frac{\theta}{R} \frac{T^2 R^2}{4\theta^2} - \frac{R\theta}{v_0^2} \frac{P^2 v_0^4}{4R^2 \theta^2} = -\frac{T^2 R}{4\theta} - \frac{P^2 v_0^2}{4R\theta} = -\left(\frac{R}{4\theta}\right) T^2 - \left(\frac{v_0^2}{4R\theta}\right) P^2$$

$$\boxed{\mu(T, P) = -\left(\frac{R}{4\theta}\right) T^2 - \left(\frac{v_0^2}{4R\theta}\right) P^2}.$$

P5. Să se determine ecuațiile de stare pentru sistemul descris de ecuația fundamentală $u = \frac{v_0 \theta}{R} \cdot \frac{s^2}{v} \cdot \exp\left(\frac{s}{R}\right)$, în care $R, v_0, \theta = \text{ct.}$ și să se indice cum depinde temperatura de volum într-un proces cvasistatic adiabatic ($dS = 0$).

Rezolvare

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial u}{\partial s} = \frac{v_0 \theta}{Rv} \left[\frac{s^2}{R} \exp\left(\frac{s}{R}\right) + 2s \exp\left(\frac{s}{R}\right) \right] = \frac{v_0 \theta s}{Rv} \left[2 + \frac{s}{R} \right] \exp\left(\frac{s}{R}\right)$$

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial u}{\partial v} = \frac{v_0 \theta}{R} \frac{s^2}{v^2} \exp\left(\frac{s}{R}\right)$$

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

$$u = \frac{U}{N} = \left(\frac{v_0 \theta}{R}\right) \frac{S^2}{NV \left[\exp\left(\frac{S}{NR}\right) \right]^{-1}} \Rightarrow U = \frac{v_0 \theta}{R} \frac{S^2}{V \left[\exp\left(\frac{S}{NR}\right) \right]^{-1}}$$

$$\mu = -\frac{v_0 \theta}{R} \frac{S^3}{VN^2 R} \exp\left(\frac{s}{R}\right) = -\frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{s^3}{v} \exp\left(\frac{s}{R}\right)$$

Într-un proces quasistatic adiabatic: $dS = 0 \Rightarrow S = ct. \Rightarrow s = ct.$
(dacă $N = ct.$, nu are loc schimb de materie).

Din relația

$$T = \frac{v_0 \theta s}{Rv} \left(2 + \frac{s}{R} \right) \exp\left(\frac{s}{R}\right)$$

rezultă că la $s = ct.$ temperatura T variază invers proporțional cu volumul.

P6. Să se deducă cele 3 ecuații de stare în reprezentarea entropică pentru sistemul descris de ecuația fundamentală $u = \left(\frac{v_0^{1/2} \theta}{R^{3/2}} \right) s^{5/2} v^{-1/2}$,
în care $R, v_0, \theta = ct.$

Rezolvare

Din ecuația fundamentală rezultă

$$u = \left(\frac{v_0^{1/2} \theta}{R^{3/2}} \right) s^{5/2} v^{-1/2} \Rightarrow s^{5/2} = \frac{R^{3/2} u v^{1/2}}{v_0^{1/2} \theta} \Rightarrow s = \frac{R^{3/5} u^{2/5} v^{1/5}}{v_0^{1/5} \theta^{2/5}}.$$

Se determină ecuațiile de stare:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{2}{5} \frac{R^{3/5} u^{-3/5} v^{1/5}}{v_0^{1/5} \theta^{2/5}} = \frac{2}{5} \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{1/5} u^{-3/5} v^{1/5}.$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{1}{5} \frac{R^{3/5} u^{-3/5} v^{-4/5}}{v_0^{1/5} \theta^{2/5}} = \frac{1}{5} \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{1/5} u^{-3/5} v^{-4/5}.$$

$$\begin{aligned}
\frac{\mu}{T} &= -\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{R^{3/5}}{v_0^{1/5} \theta^{2/5}} \left(\frac{U}{N} \right)^{2/5} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/5} N \right] = \\
&= -\frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{R^{3/5}}{v_0^{1/5} \theta^{2/5}} \frac{U^{2/5} V^{1/5}}{N^{3/5}} N \right] = \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{1/5} (U^2 V)^{1/5} \frac{2}{5} N^{-3/5} = \\
&= \frac{2}{5} \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{1/5} \left(\frac{U}{N} \right)^{2/5} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/5} = \frac{2}{5} \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{1/5} u^{2/5} v^{1/5}.
\end{aligned}$$

P7. Să se deducă cele 3 ecuații de stare în reprezentarea entropică pentru sistemul descris de ecuația fundamentală $u = \frac{\theta}{R} s^2 \exp\left(\frac{v^2}{v_0^2}\right)$, în care $R, v_0, \theta = \text{ct.}$, precum și ecuația adiabatei ($dS = 0$) în variabilele T, V .

Rezolvare

Pentru un proces cvasistatic infinitezimal variația entropiei este

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN,$$

în care s-a ținut cont de relațiile

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N}.$$

Ecuația fundamentală în reprezentarea energiei este $u = \frac{\theta}{R} s^2 \exp\left(\frac{v^2}{v_0^2}\right)$,

din care se obține $s = u^{1/2} (\theta / R)^{-1/2} \exp(-v^2 / 2v_0^2) = \frac{S}{N}$.

Rezultă ecuația fundamentală în reprezentarea entropică

$$S = N \left(\frac{U}{N} \right)^{1/2} \left(\frac{\theta}{R} \right)^{-1/2} \exp \left(- \frac{V^2}{2N^2 v_0^2} \right) = S(U, V, N).$$

Prin urmare, cele 3 ecuații de stare în reprezentarea entropică se calculează astfel

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{2} u^{-1/2} \left(\frac{\theta}{R} \right)^{-1/2} \exp \left(- \frac{v^2}{2v_0^2} \right)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = - \frac{v}{v_0^2} u^{1/2} \left(\frac{\theta}{R} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{v^2}{2v_0^2} \right) = - \left(\frac{Rv^2 u}{v_0} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{v^2}{2v_0^2} \right)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \frac{\partial S}{\partial N} = - \frac{\partial \left(U^{1/2} N^{1/2} \left(\theta / R \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{-V^2}{2N^2 v_0^2} \right) \right)}{\partial N} =$$

$$\frac{\mu}{T} = - \frac{1}{2} U^{1/2} N^{-1/2} \left(\frac{\theta}{R} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{-V^2}{2N^2 v_0^2} \right) -$$

$$- \frac{U^{1/2} N^{1/2} V^2}{4N^4 v_0^2} 2N \left(\frac{\theta}{R} \right)^{-1/2} \exp \left(- \frac{V^2}{2N^2 v_0^2} \right)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \frac{1}{2} \left(\frac{R}{\theta} \right)^{1/2} u^{1/2} \exp \left(\frac{-v^2}{2v_0^2} \right) - \frac{u^{1/2} v^2}{2v_0^2} \left(\frac{R}{\theta} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-v^2}{2v_0^2} \right)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{Ru}{\theta} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} + \frac{v^2}{v_0^2} \right) \exp \left(- \frac{v^2}{2v_0^2} \right)$$

Pentru determinarea ecuației adiabatei ($dS = 0$) în variabilele T, V , pornim de la ecuația fundamentală în reprezentarea entropică

$$S = U^{1/2} N^{1/2} \left(\frac{\theta}{R} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{-V^2}{2N^2 v_0^2} \right) = S(U, V, N),$$

din care rezultă

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2} \frac{N^{1/2}}{U^{1/2}} \left(\frac{\theta}{R} \right)^{-1/2} \exp \left(- \frac{V^2}{2N^2 v_0^2} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U^{1/2} = \frac{TN^{1/2}}{2} \left(\frac{\theta}{R} \right)^{-1/2} \exp \left(- \frac{V^2}{2N^2 v_0^2} \right)$$

Substituind $U^{1/2}$ în ecuația anterioară a entropiei, se obține

$$S(T, V, N) = \frac{TN}{2} \frac{\theta}{R} \exp \left(- \frac{V^2}{N^2 v_0^2} \right).$$

Dacă se impune condiția ca transformarea cvasistatică infinitezimală să fie adiabatică, rezultă

$$dS = 0 \Rightarrow S = ct. \equiv A \Rightarrow 2AR = ct. = TN\theta \exp \left(- \frac{V^2}{N^2 v_0^2} \right)$$

Prin urmare, ecuația adiabatei în variabilele T, V este

$$\boxed{TN\theta \exp \left(- \frac{V^2}{N^2 v_0^2} \right) = ct.}$$

P8. Două sisteme se caracterizează prin următoarele ecuații fundamentale de stare: $U^{(1)} = \frac{3}{2} R \nu^{(1)} T^{(1)}$ și $U^{(2)} = \frac{5}{2} R \nu^{(2)} T^{(2)}$.

Numărul de moli al celor două sisteme sunt $\nu^{(1)} = 2$ și $\nu^{(2)} = 3$, $R = ct.$

Cele două sisteme sunt separate printr-un perete diaterm și energia totală a sistemului este de 6 kcal. Care este energia internă a fiecărui sistem la echilibru?

Rezolvare

Un perete diaterm este un perete permeabil la căldură, prin urmare rezultă la echilibru

$$T_e^{(1)} = T_e^{(2)}, \text{ în care } T_e^{(1)} = \frac{2U_e^{(1)}}{3R\nu^{(1)}} \quad , \quad T_e^{(2)} = \frac{2U_e^{(2)}}{5R\nu^{(2)}}.$$

Dacă sistemul compus este izolat și închis față de mediul exterior și dacă se ține cont de proprietatea de aditivitate a energiei interne, se obține un sistem de 2 ecuații cu 2 necunoscute, de forma

$$\begin{aligned} \begin{cases} \frac{U_e^{(1)}}{3\nu^{(1)}} = \frac{U_e^{(2)}}{5\nu^{(2)}} \\ U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U \end{cases} &\Leftrightarrow \begin{cases} 5\nu^{(2)}U_e^{(1)} = 3\nu^{(1)}U_e^{(2)} \\ U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} U_e^{(1)} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} U_e^{(2)} \\ U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U \end{cases} \\ &\Leftrightarrow \begin{cases} U_e^{(1)} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} U_e^{(2)} \\ \frac{3}{5} \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} U_e^{(2)} + U_e^{(2)} = U \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} U_e^{(1)} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} U_e^{(2)} \\ 3\nu^{(1)}U_e^{(2)} + 5\nu^{(2)}U_e^{(2)} = 5\nu^{(2)}U \end{cases} \end{aligned}$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuații se obțin pentru energiile interne la echilibru relațiile

$$U_e^{(1)} = \frac{3}{5} \frac{\nu^{(1)}}{\nu^{(2)}} U_e^{(2)}$$

$$U_e^{(2)} = \frac{5\nu^{(2)}}{5\nu^{(2)} + 3\nu^{(1)}} U = \frac{5 \cdot 3}{3 \cdot 2 + 5 \cdot 3} 6 \text{ kcal} = \frac{90}{21} \text{ kcal} = \frac{30}{7} \text{ kcal}$$

$$U_e^{(2)} \approx 4.286 \text{ kcal}$$

$$U_e^{(1)} = U - U_e^{(2)} \approx 6 \text{ kcal} - 4.286 \text{ kcal} = 1.714 \text{ kcal}.$$

Deci s-au obținut $U_e^{(1)} \approx 1.714 \text{ kcal}$ și $U_e^{(2)} \approx 4.286 \text{ kcal}$.

P9. Să se găsească relația între T, P și μ pentru un sistem descris de ecuația fundamentală $U = \frac{v_0 \theta}{R^2} \cdot \frac{S^3}{NV}$ în care $R, v_0, \theta = ct$.

Rezolvare

Se apelează la substituția $A = \frac{v_0 \theta}{R^2} = ct$. și rezultă ecuația fundamentală în reprezentarea energiei $U(S, V, N) = \frac{AS^3}{NV}$.

Cunoscând parametrii intensivi $P_i = P_i(S, V, N)$, $i = 1, 2, 3$, corespunzători ecuației fundamentale în reprezentarea energetică pentru fluidul neutru cu o singură componentă chimică, se obțin ecuațiile:

$$P_1 = T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{3AS^2}{NV} = \frac{3AS^2}{N^2 \frac{V}{N}} = \frac{3As^2}{v};$$

$$P_2 = P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{AS^3 N}{N^2 V^2} = -\frac{AS^3}{NV^2} = -\frac{AS^3}{N^3 \frac{V^2}{N^2}} = -\frac{As^3}{v^2};$$

$$P_3 = \mu = \frac{\partial U}{\partial N} = -\frac{AS^3}{N^2 V} = -\frac{AS^3}{N^3 \frac{V}{N}} = -\frac{As^3}{v}.$$

Din ecuațiile anterioare, prin prelucrări succesive, rezultă

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{AS^3}{N^2 V} \frac{NV}{3AS^2} = -\frac{1}{3} \frac{S}{N}$$

$$\frac{\mu}{P} = -\frac{AS^3}{N^2 V} \frac{NV^2}{AS^3} = -\frac{V}{N}.$$

Dar $\frac{\mu}{T} = -\frac{1}{3} \frac{S}{N} \Rightarrow S = -\frac{3\mu N}{T}$ și din $\frac{\mu}{P} = -\frac{V}{N} \Rightarrow V = -\frac{\mu N}{P}$, care se substituie în $P_3 = \mu$. Se obține

$$\mu = + \frac{A}{N^2} \frac{P}{\mu N} \left(-\frac{3\mu N}{T} \right)^3 = -\frac{A}{N^2} \frac{P}{\mu N} \frac{27\mu^3 N^3}{T^3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T^3 = -AP27\mu \Rightarrow T^3 = -27AP\mu$$

Prin urmare, relația între T, P și μ este

$$T^3 = -27 \left(\frac{v_0 \theta}{R^2} \right) \mu P.$$

P10. Să se deducă ecuația fundamentală în reprezentarea entropică pentru gazul ideal monoatomic caracterizat prin ecuațiile:

$$\begin{cases} PV = NRT \\ U = \frac{3}{2} NRT \end{cases}, \text{ în care } R \text{ reprezintă constanta gazului ideal și } N \text{ este}$$

numărul de moli de gaz.

Rezolvare

Din ecuația de stare $PV = NRT \Rightarrow Pv = RT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{v}$, în care s-a folosit substituția $v = \frac{V}{N}$.

Din ecuația $U = (3/2)NRT \Rightarrow u = \frac{3}{2}RT \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{R}{u}$, în care $u = \frac{U}{N}$.

Ecuția Euler energetică este în acest caz

$$U = TS - \sum_i P_i X_i = TS - PV + \mu N,$$

și ecuația Euler entropică are expresia

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N.$$

Prin urmare, este necesară determinarea mărimii $\frac{\mu}{T}$.

Relația între cei 3 parametri intensivi ai entropiei $\frac{1}{T}$; F_i , $i=1,2$

este dată de ecuația Gibbs-Duhem $Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_{i=1}^2 X_i dF_i = 0$, unde X_i sunt

parametrii extensivi N și V . În cazul de față, parametrii intensivi sunt

$$\frac{1}{T}, F_1 = \frac{\mu}{T}, F_2 = \frac{P}{T}.$$

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) = 0 \Rightarrow d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right)$$

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{3}{2}R \frac{du}{u^2}; \quad d\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{R}{v^2}dv$$

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -u \frac{3}{u^2}R \frac{du}{u^2} - vR \frac{dv}{v^2}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{3}{2}R \int_{u_0}^u \frac{du}{u} - R \int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = -\frac{3}{2}R \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) - R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) + \left(\frac{\mu}{T}\right)_0$$

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -R \ln\left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{v}{v_0}\right]$$

Din ecuația Euler entropică $S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N$ rezultă

$$s = \frac{1}{T}u + \frac{P}{T}v - \frac{\mu}{T} = \frac{3}{2}R + \frac{R}{v}v + R \ln \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{v}{v_0} \right] - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0,$$

în care se folosesc substituțiile

$$s = \frac{S}{N} \text{ și } s_0 = \frac{3}{2}R + R - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 = \frac{5}{2}R - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0.$$

Se obține ecuația fundamentală în reprezentarea entropică pentru gazul

ideal monoatomic $s - s_0 = R \ln \left(\frac{u^{3/2}v}{u_0^{3/2}v_0} \right).$

P11. Să se arate că relația între volum și presiune pentru un gaz ideal monoatomic care este comprimat într-un proces cvasistatic adiabatic este $Pv^{5/3} = (P_0 v_0^{5/3}) \exp \left(\frac{2s - 2s_0}{3R} \right) = \text{const.}$, în care $s = \frac{S}{n}$ și $v = \frac{V}{N}$.

Rezolvare

Pentru un gaz ideal monoatomic care este comprimat într-un proces cvasistatic adiabatic rezultă $dQ = TdS = 0 \Rightarrow S = \text{const.}$ și din problema precedentă se cunoaște ecuația fundamentală în reprezentare entropică sub forma $s - s_0 = R \ln \left(\frac{u^{3/2}v}{u_0^{3/2}v_0} \right).$

Din ecuația anterioară se deduce ecuația fundamentală în reprezentarea energetică

$$\exp\left(\frac{s-s_0}{R}\right) = \frac{u^{3/2}v}{u_0^{3/2}v_0} \Rightarrow \frac{u^{3/2}}{u_0^{3/2}} = \frac{v_0}{v} \exp\left(\frac{s-s_0}{R}\right) \Rightarrow$$

$$u = u_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{2/3} \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{s-s_0}{R}\right)$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = u_0 v_0^{2/3} \frac{2}{3} \frac{1}{v^{5/3}} \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{s-s_0}{R}\right).$$

$$\left. \begin{aligned} P \cdot v^{5/3} &= \frac{2u_0}{3v_0} v_0^{5/3} \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{s-s_0}{R}\right) \\ \frac{2u_0}{3v_0} &= P_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

și deoarece $S = \text{const.}$, rezultă relația între volum și presiune pentru un gaz ideal monoatomic care este comprimat într-un proces cvasistatic adiabatic, sub forma

$$P \cdot v^{5/3} = P_0 v_0^{5/3} \exp\left(\frac{2s-2s_0}{3R}\right) = \text{const.}$$

P12. Să se determine variația energiei interne $(dU)_T$, într-un proces infinitezimal cvasistatic izoterm al unui fluid neutru caracterizat prin $N = \text{const.}$

Rezolvare

Din ecuațiile $U = U(S, V, N)$, $T = T(S, V, N)$ și $P = P(S, V, N)$, prin eliminarea variabilelor S și V se obține $U = U(T, P, N)$. Prin

urmare, procesul infinitesimal cvasistatic este descris de variația energiei interne

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial P} dP + \frac{\partial U}{\partial N} dN.$$

Dacă $N = \text{const.}$ și procesul este izoterm ($T = \text{const.}$) rezultă

$$\frac{\partial U}{\partial N} = 0 \text{ și } \frac{\partial U}{\partial T} = 0 \Rightarrow (dU)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP.$$

Ținând cont de transformările jacobiene, se calculează coeficientul din relația anterioară

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{\partial(U, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, T)} = \\ &= - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} = \\ &= - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \right] \end{aligned}$$

Se substituie formula capacității calorice la volum constant

$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ și formula coeficientului de compresibilitate izotermă

$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ în expresia matematică anterioară. Se obține

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{T} C_V \chi_T \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \right].$$

Deoarece $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$, rezultă

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= C_V \chi_T \frac{V}{T} \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + P \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \right] = \\ &= V \chi_T C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \frac{P V C_V \chi_T}{T} \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= V \chi_T C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \frac{P V C_V \chi_T}{T} \frac{T}{C_V} = P V \chi_T + V \chi_T C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (*)\end{aligned}$$

Pentru mărimile X, Y, Z legate printr-o relație funcțională de gen funcție implicită, $f(X, Y, Z) = 0$, se demonstrează formula

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = - \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \text{ și dacă se ține cont de relația}$$

lui Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, rezultă expresia matematică

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = - \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V} = \frac{T}{C_V} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = - \frac{T}{C_V} \frac{\alpha_T}{\chi_T} \quad (**)$$

unde $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ este coeficientul de dilatare termică în cazul unui

fluid neutru.

Se substituie (**) în relația (*) și se obține

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = PV\chi_T - V\chi_T C_V \frac{T}{C_V} \frac{\alpha_T}{\chi_T} \text{ care, prin înlocuire în } (dU)_T, \text{ conduce}$$

la formula $(dU)_T = (PV\chi_T - TV\alpha_T)$, sau sub forma

$$\boxed{(dU)_T = (P\chi_T - T\alpha_T)V}.$$

P13. Doi moli ai unui gaz ideal monoatomic se află la temperatura de $t_i = 0^\circ C$ și presiunea de $P_i = 1 \text{ atm}$. Gazul se destinde adiabatic și cuasistatic până ce temperatura lui scade la $t_f = -50^\circ C$. Care este presiunea finală? Care sunt volumele inițial și final?

Rezolvare

Gazul ideal cu $N = \text{numărul de moli} = \text{constant}$ și care se destinde cuasistatic adiabatic reprezintă un caz particular al unui fluid neutru, caracterizat prin $N = \text{const.}$ și $S = \text{const.}$

Parametrii naturali ce descriu procesul sunt S și P , care reprezintă variabilele naturale ale entalpiei. Entalpia este un potențial termodinamic uzual, definit prin relația

$$H = U + PV, \text{ cu } dH = TdS + VdP + \mu dN$$

și ecuațiile de stare $T = T(S, P, N)$, $V = V(S, P, N)$.

Ne propunem să calculăm variația de temperatură

$$dT = \frac{\partial T}{\partial S} dS + \frac{\partial T}{\partial P} dP + \frac{\partial T}{\partial N} dN \text{ și deoarece } dS = 0 \text{ și } dN = 0 \text{ rezultă}$$

$$(dT)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S dP.$$

Pentru mărimile X, Y, Z legate printr-o relație funcțională de gen funcție implicită, $f(X, Y, Z) = 0$, se demonstrează formula transformărilor jacobiene

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = - \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}$$

și dacă se ține cont de relația lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

rezultă expresia matematică

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} = \frac{V \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\frac{1}{T} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} = \frac{V \alpha_T T}{C_P},$$

în care $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ = coeficientul de dilatare termică pentru un fluid

neutru și $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ = formula capacității calorice la presiune constantă.

Se obține $(dT)_S = \frac{V \alpha_T T}{C_P} dP$. Înainte de a integra ecuația, se

separă variabilele $\frac{dT}{T} = \frac{V \alpha_T}{C_P} dP$.

$$\left. \begin{aligned} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} &= \int_{P_i}^{P_f} \frac{V \alpha_T}{C_P} dP \\ PV &= NRT \\ C_P &= C_V + NR = \frac{5}{2} NR \\ \alpha_T &= \frac{1}{T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{2}{5} \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} \Rightarrow \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \frac{2}{5} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{2/5} \Rightarrow \frac{P_f}{P_i} = \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{5/2} \Rightarrow P_f = P_i \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{5/2} = 1 \cdot \left(\frac{223}{273}\right)^{5/2} atm$$

$$P_f = P_i \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{5/2} \approx 0.603 atm.$$

Din ecuația de stare a gazului ideal se determină volumul în cele două stări, starea inițială și starea finală.

$$P_i \cdot V_i = NRT_i \Rightarrow V_i = \frac{NRT_i}{P_i} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 273}{1.0325 \cdot 10^5} \approx 0.044 m^3.$$

$$P_f V_f = NRT_f \Rightarrow V_f = \frac{NRT_f}{P_f} = NRT_f \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^{5/2} \frac{1}{P_i} \approx 0.059 atm.$$

P14. Un gaz monoatomic ideal aflat într-un vas cu pereții rigizi și adiabatici, se destinde liber de la volumul V_0 la volumul λV_0 , $\lambda = ct. > 0$.

Dacă se cunoaște numărul de moli de gaz, să se determine:

a. variația entropiei gazului ΔS ;

b. raportul temperaturilor $\frac{T_i}{T_f}$;

c. raportul presiunilor $\frac{P_i}{P_f}$.

Rezolvare

Gazul izolat adiabetic, aflat într-un vas cu pereți rigizi, se destinde liber. Un astfel de fenomen constă într-o dilatare liberă în vid, pe parcursul căreia variația de presiune este mare, dar finită, însoțită de apariția unor curenți. Prin urmare, gazul nu va trece numai prin stări de echilibru, deci procesul nu este cvasistatic. Deoarece în problemă vor apărea în calcule numai valorile parametrilor termodinamici în starea inițială și starea finală ($P_i, P_f, T_i, T_f, S_i, S_f$), după ce s-a stabilit echilibrul termodinamic, vom modela fenomenul ca pe un proces cvasistatic.

Deoarece destinderea este liberă (în vid) rezultă că nu se efectuează lucru mecanic pe parcursul procesului ($L = 0$) și faptul că sistemul este izolat adiabetic implică o variație nulă a energiei interne ($\Delta U = 0$ - conservarea energiei sistemului). Prin urmare, variabilele naturale care descriu fenomenul sunt U și V . Ținând cont de $N =$ numărul de moli de gaz $= \text{const.}$, pe parcursul demonstrațiilor vom apela la ecuațiile $S = S(U, V)$, $P = P(U, V)$, $T = T(U, V)$.

a) Pentru determinarea variației entropiei gazului, $\Delta S = S_f - S_i$ se pornește de la expresia matematică

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \Rightarrow (dS)_U = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV.$$

Din ecuația lui Euler entropică pentru gazul ideal cu o singură componentă $S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N$, rezultă $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T}$, care prin substituție în relația anterioară, conduce la formula

$$(dS)_U = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV = \frac{P}{T} dV \quad (*)$$

Pentru gazul ideal monoatomic se cunosc ecuațiile

$$\left. \begin{aligned} PV &= NRT \\ U &= \frac{3}{2}NRT \Rightarrow T = \frac{2U}{3NR} \end{aligned} \right\} \Rightarrow PV = NR \frac{2U}{3NR} \Rightarrow P = \frac{2U}{3V} \quad (**)$$

Se introduce (**) în (*) și prin integrare se obține

$$\int_{S_i}^{S_f} (dS)_U = \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{T} \cdot \frac{2U}{3V} dV = \int_{V_0}^{\lambda V_0} \frac{3NR}{2U} \cdot \frac{2U}{3V} dV = NR \int_{V_0}^{\lambda V_0} \frac{dV}{V} = NR \cdot \ln V \Big|_{V_0}^{\lambda V_0}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = NR \cdot [\ln(\lambda V_0) - \ln V_0] = NR \ln \lambda \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta S = NR \ln \lambda}.$$

b) Din ecuația $T = T(U, V)$ rezultă pentru un proces infinitezimal quasistatic $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV \Rightarrow (dT)_U = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV$.

Se aplică succesiv metoda transformărilor jacobiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, U)} = -\frac{\partial(S, V)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(T, U)}{\partial(S, V)} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \right].$$

Se apelează la relațiile valabile în cazul fluidului neutru cu o singură componentă chimică $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, $-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = P \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{T} \left[P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_U + T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right] = \frac{P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Pentru mărimile X, Y, Z legate printr-o relație funcțională de tipul funcție implicită, $f(X, Y, Z) = 0$, se demonstrează formula

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

și se aplică relația de definiție a capacității calorice la volum constant

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

Se obține

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{C_V} + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{P}{C_V} - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{P}{C_V} - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\frac{C_V}{T}}.$$

Una dintre relațiile lui Maxwell pentru fluidul neutru este

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right].$$

$$\text{Pentru gazul ideal } PV = NRT \Rightarrow P = \frac{NRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{NR}{V} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_V} \left(P - T \cdot \frac{NR}{V} \right) = \frac{1}{C_V} \left(\frac{NRT}{V} - \frac{NR}{T} \right) = 0 \Rightarrow$$

$$(dT)_U = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV = 0 \Rightarrow T_f - T_i = 0 \Rightarrow T_f = T_i \Rightarrow \boxed{\frac{T_i}{T_f} = 1}.$$

c) Din ecuația $P = P(U, V)$, pentru un proces infinitesimal cvasistatic, rezultă

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U dV.$$

$$\text{Deoarece } U = ct., \text{ se obține } (dP)_U = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U dV.$$

Ecuația de stare pentru gazul ideal scrisă pentru stările extreme conduce la

$$\left. \begin{array}{l} \lambda P_f V_0 = NRT_f \\ P_i V_0 = NRT_i \\ T_i = T_f \end{array} \right\} \Rightarrow \lambda P_f V_0 = P_i V_0 \Rightarrow \boxed{\frac{P_i}{P_f} = \lambda}.$$

P15. Un fluid neutru, caracterizat prin număr de moli constant, parcurge un proces cvasistatic adiabatic după legea $P = \alpha \cdot V^{-5/3}$, în care α este o constantă. Să se determine lucrul mecanic efectuat de sistem în cele 3 procese cvasistatice indicate în figură. Fiecare proces începe din starea A și se termină în starea B . În starea A presiunea este de 32 atm și volumul 1 litru , iar în starea B presiunea este 1 atm și volumul 8 litri .

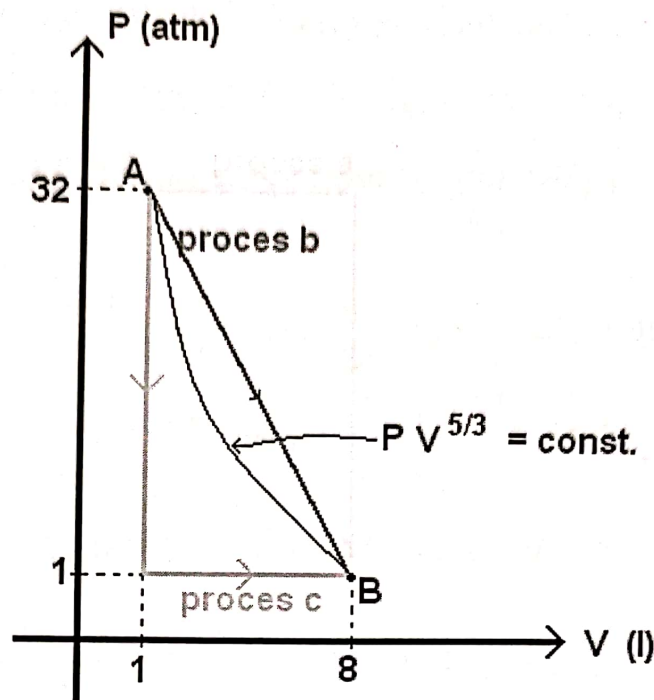


Fig. 3

Rezolvare

Formula lucrului mecanic elementar este $\delta L = \sum_{i=1}^r P_i dX_i$, în care

$X_i, i = \overline{1, r}$ sunt parametrii extensivi, alții decât entropia, dacă ecuația fundamentală este în reprezentarea energetică și $P_i, i = \overline{1, r}$ reprezintă parametrii intensivi energetici conjugați cu X_i .

Dacă sistemul termodinamic este un fluid neutru caracterizat prin $N = ct.$, lucrul mecanic elementar este cel al forțelor de presiune, $\delta L = -PdV$, $X = V =$ volumul și parametrul intensiv asociat este presiunea P . Semnul minus din relația anterioară conduce la următoarea interpretare: dacă volumul crește ($dV > 0$) $\Rightarrow$ sistemul termodinamic efectuează lucru mecanic asupra mediului exterior (sistemul cedează

energie sub formă de lucru mecanic, $\delta L < 0$), iar dacă volumul scade ($dV < 0$) $\Rightarrow$ asupra sistemului se efectuează lucru mecanic din partea mediului exterior (sistemul primește energie sub formă de lucru mecanic, $\delta L > 0$).

În cazul procesului (a)

$$L = \int_A^B \delta L = - \int_{V_A}^{V_B} P_A dV = -P_A (V_B - V_A) = -224 \text{ l} \cdot \text{atm} \approx -224 \text{ dm} \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$L \approx -224 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m} = -224 \cdot 10^2 \text{ J} = -22.4 \text{ kJ}$$

$$\boxed{L \approx -22.4 \text{ kJ}}.$$

În cazul procesului (c)

$$L = \int_A^B \delta L = - \int_{V_A}^{V_B} P_B dV = -P_B (V_B - V_A) = -7 \text{ l} \cdot \text{atm} \approx -7 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 \text{ J}$$

$$\boxed{L \approx -0.7 \text{ kJ}}$$

În cazul procesului (b)

Procesul cvasistatic adiabatic ce se desfășoară din starea A în starea B , descris prin legea $P = \alpha \cdot V^{-5/3}$, în care $\alpha = \text{ct.}$, mai poate fi descris cu ajutorul unei legi liniare, ca în figura 3.

Ecuția dreptei ce unește punctele A și B exprimată în sistemul de coordonate carteziane (x, y) este

$$y = y_A + \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} (x - x_A)$$

și în coordonatele (P, V) se scrie

$$P = P_A + \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} (V - V_A).$$

$$\begin{aligned}
 \delta L &= -PdV \Rightarrow L = \int_A^B \delta L = - \int_A^{V_B} \left[P_A + \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} (V - V_A) \right] dV \Rightarrow \\
 L &= - \left(\int_A^{V_B} P_A dV + \int_A^{V_B} \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} V dV - V_A \int_A^{V_B} \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} dV \right) \\
 L &= - \left(P_A \int_A^{V_B} dV + \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} \int_A^{V_B} V dV + V_A \cdot \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} \int_A^{V_B} dV \right) \\
 L &= - \left[P_A (V_B - V_A) + \frac{(P_B - P_A) \cdot (V_B^2 - V_A^2)}{2(V_B - V_A)} + \frac{V_A (P_B - P_A) \cdot (V_B - V_A)}{(V_B - V_A)} \right] \\
 L &= - \left[P_A (V_B - V_A) + \frac{(P_B - P_A) \cdot (V_B + V_A)}{2} + V_A (P_B - P_A) \right] \\
 L &= - \left[P_A (V_B - V_A) + \frac{1}{2} (P_B - P_A) \cdot (V_B + 3V_A) \right] \\
 L &= - \left(32 \cdot 7 - \frac{1}{2} \cdot 31 \cdot 11 \right) = - \frac{448 - 341}{2} = - \frac{107}{2} = -53.51 \cdot atm \\
 \boxed{L = -5.35 kJ}.
 \end{aligned}$$

P16. Se consideră un sistem cu o singură componentă, ce parcurge un proces cvasistatic adiabatic descris de legea $PV^k = const.$, în care k este o constantă pozitivă, $k \neq 1$.

Să se arate că expresia matematică a energiei interne a sistemului poate fi scrisă sub forma $U = \frac{PV}{k-1} + N \cdot f\left(\frac{PV^k}{N^k}\right)$ unde $f(X)$ este o funcție arbitrară.

Rezolvare

Procesul cvasistatic este descris de legea $PV^k = \text{const.} = C$, în care $C > 0$.

Deoarece procesul este adiabatic, variația energiei interne se face pe baza lucrului mecanic schimbat între sistem și mediul exterior

$$dU = \delta L = -PdV \Rightarrow$$

$$\Delta U = \int \delta L = - \int PdV = - \int \frac{C}{V^k} dV = \frac{C}{k-1} V^{-k+1} + C_1$$

unde C_1 este o constantă de integrare.

$$\Delta U = \frac{CV}{(k-1)V^k} + C_1 = \frac{PV^k \cdot V}{(k-1)V^k} + C_1 = \frac{PV}{k-1} + C_1 \Rightarrow$$

$$U = \frac{PV}{k-1} + C_1 + U_0 = \frac{PV}{k-1} + C_2 \quad (*)$$

în care U_0 = energia într-o stare de referință = *const.* și $C_2 = C_1 + U_0$.

Dacă pe parcursul fenomenului numărul de moli N se menține constant $\Rightarrow \frac{PV^k}{N^k} = \text{const.} \Rightarrow f(X) = \text{const.}$, în care f este o funcție

$$\text{arbitrară și } X = \frac{PV^k}{N^k} \Rightarrow N \cdot f\left(\frac{PV^k}{N^k}\right) = \text{const.} \quad (**)$$

Din (*) și (**) se obține pentru energia internă a sistemului expresia matematică

$$U = \frac{PV}{k-1} + N \cdot f\left(\frac{PV^k}{N^k}\right).$$

P17. Să se determine energia liberă, potențialul Gibbs și entalpia pentru un gaz ideal monoatomic. Să se scrie ecuațiile de stare folosind cele 3 potențiale termodinamice.

Rezolvare

Ecuația fundamentală a gazului ideal în reprezentarea entropică este

$$S(U, V, N) = Ns_0 + NR \ln \left[\left(\frac{U}{N u_0} \right)^g \frac{V}{N v_0} \right], \text{ în care } s_0 = (g+1)R - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0,$$

$$g = \frac{i}{2} = \frac{3}{2}, \quad i = \text{numărul gradelor de libertate al moleculei de gaz},$$

$$N = \text{numărul de moli}, \quad R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^{-1}} = \text{constanta gazului ideal}.$$

Ecuațiile de stare ale gazului ideal sunt:

$$U = gNRT = \frac{i}{2} NRT = \frac{3}{2} NRT, \quad PV = NRT.$$

Din ecuația fundamentală în reprezentarea entropică se observă că entropia este determinată până la o constantă, s_0 . În scopul determinării complete a entropiei, se efectuează o transformare Legendre. Transformatele Legendre ale entropiei se numesc funcții Massieu, iar transformatele Legendre ale energiei poartă numele de potențiale termodinamice.

În problemă se solicită determinarea potențialelor termodinamice: energia liberă (F), potențialul Gibbs (G) și entalpia (H).



Energia liberă este definită prin relația $F = U[T] = U - TS$. Variabilele independente naturale ale energiei libere sunt temperatura și parametrii extensivi, V, N în cazul gazului ideal.

Din relațiile anterioare rezultă

$$F(T, V, N) = \frac{3}{2} NRT - T \left\{ Ns_0 + NR \ln \left[\left(\frac{\frac{3}{2} NRT}{N u_0} \right)^{3/2} \frac{V}{N v_0} \right] \right\}$$

$$F(T, V, N) = \frac{3}{2} NRT - T \left\{ Ns_0 + NR \ln \left[\left(\frac{\frac{3}{2} NRT}{u_0} \right)^{3/2} \frac{V}{v_0} \right] - NR \left(\frac{3}{2} + 1 \right) \ln N \right\}$$

$$F(T, V, N) = NT \left(\frac{3}{2} R - s_0 \right) - NRT \left\{ \ln \left[\left(\frac{\frac{3}{2} NRT}{u_0} \right)^{3/2} \frac{V}{v_0} \right] - \frac{5}{2} \ln N \right\}$$

Relația de definiție a potențialului Gibbs este

$$G(T, P, N) = U - TS + PV$$

și din ecuația lui Euler energetică $S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N$, prin substituție,

se obține $G(T, P, N) = U - U - PV + \mu N + PV = \mu N$

Dacă se ține cont de relația

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} = s_0 + R \ln \left[\left(\frac{U}{N u_0} \right)^{3/2} \frac{V}{N v_0} \right] - \frac{5}{2} R$$

și de ecuațiile de stare ale gazului ideal monoatomic, rezultă pentru potențialul chimic formula

$$\mu(T, P) = T \left\{ \frac{5}{2} R - s_0 - R \ln \left[\left(\frac{\frac{3}{2} NRT}{N u_0} \right)^{3/2} \frac{NRT}{PNv_0} \right] \right\} \Rightarrow$$

$$\mu(T, P) = T \left\{ \frac{5}{2} R - s_0 - R \ln \left[\left(\frac{\frac{3}{2} RT}{u_0} \right)^{3/2} \frac{RT}{Pv_0} \right] \right\}$$

Se înlocuiește potențialului chimic μ în relația potențialului Gibbs.

Se obține

$$G(T, P, N) = NT \left\{ \frac{5}{2} R - s_0 - R \ln \left[\left(\frac{\frac{3}{2} RT}{u_0} \right)^{3/2} \frac{RT}{Pv_0} \right] \right\}.$$

Formula entalpiei este

$$H(S, P, N) = U[P] = U + PV.$$

Din ecuația fundamentală a gazului ideal în reprezentarea entropică, prin prelucrări succesive, se determină expresia energiei interne ca funcție de entropie.

$$\frac{S - Ns_0}{NR} = \ln \left[\left(\frac{U}{Nu_0} \right)^{3/2} \frac{V}{Nv_0} \right] \Rightarrow$$

$$\left(\frac{U}{Nu_0} \right)^{3/2} \frac{V}{nv_0} = \exp \left(\frac{S - Ns_0}{NR} \right) \Rightarrow$$

$$U^{3/2} = \frac{Nv_0}{V} N^{3/2} u_0^{3/2} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{NR}\right) \Rightarrow$$

$$U = \left(\frac{Nv_0}{V}\right)^{2/3} Nu_0 \exp\left(\frac{2}{3} \frac{S - Ns_0}{NR}\right).$$

Se împart ecuațiile de stare $\begin{cases} PV = NRT \\ U = \frac{3}{2} NRT \end{cases} \Rightarrow \frac{PV}{U} = \frac{2}{3} \Rightarrow V = \frac{2}{3} \frac{U}{P}$ și

se introduce V în formula energiei interne. Rezultă

$$U = \left(\frac{3}{2} \frac{Nv_0 P}{U}\right)^{2/3} Nu_0 \exp\left(\frac{2}{3} \frac{S - Ns_0}{NR}\right) \Rightarrow$$

$$U \cdot U^{2/3} = \left(\frac{3}{2} Nv_0 P\right)^{2/3} Nu_0 \exp\left(\frac{2}{3} \frac{S - Ns_0}{NR}\right) \Rightarrow$$

$$U = \left(\frac{3}{2} Nv_0 P\right)^{2/5} (Nu_0)^{3/5} \exp\left(\frac{2}{5} \frac{S - Ns_0}{NR}\right) = U(S, P, N).$$

Din formula entalpiei

$$H(S, P, N) = U + PV = U + \frac{2}{3} U = \frac{5}{3} U,$$

prin substituția mărimilor U și PV se obține

$$H(S, P, N) = \frac{5}{3} \left(\frac{3}{2} Nv_0 P\right)^{2/5} (Nu_0)^{3/5} \exp\left(\frac{2}{5} \frac{S - Ns_0}{NR}\right).$$

Din diferențiala energiei libere $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ rezultă ecuațiile de stare: $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$, $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$.

Diferențiala potențialului Gibbs $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ conduce la ecuațiile de stare: $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$, $V = \frac{\partial G}{\partial P}$, $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$.

Din diferențiala entalpiei $dH = TdS + VdP + \mu dN$ se obțin ecuațiile de stare $T = \frac{\partial H}{\partial S}$, $V = \frac{\partial H}{\partial P}$, $\mu = \frac{\partial H}{\partial N}$.

P18. Să se calculeze coeficientul Joule-Thomson $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ pentru un gaz ideal și un gaz Van der Waals, în situația $N = \text{const.}$ ($N = \text{numărul de moli}$).

Rezolvare

Din ecuațiile gazului ideal

$$\begin{aligned} U &= gNRT \\ PV &= NRT \end{aligned}, \text{ în care } g = \frac{i}{2}, \quad i = \text{numărul gradelor de libertate al}$$

moleculei de gaz, $N = \text{numărul de moli}$, $R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K^{-1}} = \text{constanta}$

gazului ideal, se obține $\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0} \Rightarrow$ În cazul unui gaz ideal, derivata

parțială a energiei interne în raport cu volumul, în condiții termice stabile, este nulă. $\Rightarrow$ Energia internă a gazului ideal la temperatură constantă nu depinde de volum.

Să interpretăm rezultatul. Efectul Joule- Thomson este fenomenul care constă în răcirea unui gaz la trecerea printr-un perete poros și destinderea sa în vid, fără efectuarea asupra gazului a unui lucru mecanic extern. Rezultatul obținut confirmă faptul că efectul Joule- Thomson nu

se produce la gaze ideale, deoarece acestea nu-și modifică energia internă prin destindere izotermă.

Pentru gazul Van der Waals ecuația de stare este

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - b) = NRT, \text{ sau sub forma } \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (*),$$

în care $v = \frac{V}{N}$ = volumul ocupat de un mol de gaz, a, b = constante.

Căldura molară la volum constant îndeplinește condiția $c_V = \text{const.}$

Pe parcursul unui proces infinitezimal cvasistatic, variația entropiei molare s ($s = \frac{S}{N}$ = entropia pe mol) este

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv.$$

Ținând cont de formula căldurii molare la volum constant

$$c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \text{ și de relația lui Maxwell}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

rezultă

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv \quad (**)$$

Din (*) $\Rightarrow P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v - b}$ și prin înlocuire în relația (**), se obține

$ds = \frac{c_v}{T} dT + R \frac{dv}{v-b}$ (***) . Sau, prin integrare, entropia molară a gazului Van der Waals are expresia matematică

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b} .$$

Se aplică formula variației infinitezimale a energiei interne pe mol, $u = \frac{U}{N}$, în care se introduc relația (***) și ecuația de stare (*).

Rezultă

$$du = Tds - Pdv = c_v dT + \left(\frac{RT}{v-b} - p \right) dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv .$$

Prin integrare $\Rightarrow u = u_0 + c_v (T - T_0) - \left(\frac{a}{v} - \frac{a}{v_0} \right)$, sau sub forma

$$U = U_0 + C_v (T - T_0) - \left(\frac{a}{V} - \frac{a}{V_0} \right), \text{ în care } C_v = N \cdot c_v .$$

Din relația anterioară se obține coeficientul Joule-Thomson pentru gazul Van der Waals de forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2} > 0 .$$

P19. Să se demonstreze în cazul unui fluid neutru, cu un singur tip de particule, în număr constant, valabilitatea relației

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV .$$

Rezolvare

Dacă sistemul termodinamic este un fluid neutru cu un singur tip

$$\text{de particule, din ecuațiile } \left. \begin{array}{l} S = S(U, V, N) \\ U = U(T, V, N) \end{array} \right\} \Rightarrow S = S(T, V, N).$$

Dacă sistemul termodinamic se caracterizează prin număr constant de particule ($N = \text{număr de moli} = \text{const.}$), entropia va fi funcție numai de variabilele T și V , $S = S(T, V)$. Ca urmare, prin diferențiere se obține relația

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (*)$$

Variația energiei libere a sistemului pe parcursul unui proces cvasistatic infinitesimal este

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN.$$

Dar, din relațiile Maxwell aplicate energiei libere, rezultă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Din formula capacității calorice la volum constant $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$

$$\text{se obține } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}.$$

Prin substituție în relația (*), rezultă

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \Rightarrow \text{expresia matematică din textul problemei}$$

$$\boxed{TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV}.$$

P20. Să se demonstreze egalitatea lui Reech $\frac{C_P}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$,

în care C_P, C_V sunt capacitățile calorice la presiune constantă și respectiv volum constant și χ_T, χ_S reprezintă susceptibilitățile izotermă și respectiv adiabatică.

Rezolvare

Susceptibilitatea izotermă se exprimă prin formula

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ și susceptibilitatea adiabatică este } \chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S.$$

Prin metoda transformărilor jacobiene succesive, se prelucrează derivata parțială din expresia susceptibilității izoterme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \frac{1}{V} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Se ține cont de formulele pentru capacitățile calorice la presiune constantă și respectiv volum constant $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$, $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ și prin substituție în relația anterioară, rezultă

$$\chi_S = \frac{C_V}{C_P} \chi_T \Rightarrow \text{egalitatea lui Reech } \boxed{\frac{C_P}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S}} .$$

P21. Pentru un fluid neutru cu o singură componentă și număr constant de particule, să se demonstreze relația

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V .$$

Rezolvare

Formula capacității calorice la volum constant este $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ și temperatura absolută a sistemului termodinamic se exprimă prin relația $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$, dacă volumul este constant. Se obține

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .$$

Rezultă

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U}{\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V}$$

Pentru mărimile X, Y, Z legate printr-o relație funcțională de tipul funcție implicită, $f(X, Y, Z) = 0$, se demonstrează formula

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U}{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V} \text{ și prin substituție în relația}$$

anterioară se obține expresia matematică

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.$$

Din formula de definiție a energiei libere $F = U[T] = U - TS$, rezultă $U = F + TS(V, T)$ și prin derivare se obține

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - \frac{\partial}{\partial V}(TS)_T = P - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

în care s-a ținut cont de diferențiala energiei libere la $N = \text{const.}$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN = -SdT - PdV \Rightarrow -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P$$

$$\text{și de relația lui Maxwell } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Prin urmare, rezultă formula din enunțul problemei

$$\boxed{C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}.$$

Vom prezenta în continuare o altă metodă de rezolvare.

Se aplică succesiv metoda transformărilor jacobiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, U)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix}.$$

Se introduc relațiile $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$, rezultă

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{T} \left[P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right] = -\frac{1}{T} \left[P \frac{T}{C_V} - T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = + \frac{P}{C_V} - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{P}{C_V} - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\frac{C_V}{T}} = \frac{P}{C_V} - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Se obține

$$\boxed{C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}.$$

P22. Să se calculeze $C_P - C_V$ pentru un gaz real, caracterizat prin număr de moli constant.

Rezolvare

Se consideră modelul gazului real descris prin ecuația de stare a gazului Van der Waals

$$P = \frac{NRT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

în care N este numărul de moli, R reprezintă constanta universală a gazelor, $a, b = \text{constante}$.

Se cunoaște relația Mayer pentru capacitățile calorice la presiune și respectiv la volum constant, sub forma

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha_T^2}{\chi_T},$$

în care α_T = coeficientul de dilatare termică și χ_T = compresibilitatea izotermă.

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{NR}{\frac{2a}{V^3}(V-b) + \frac{NRT}{V-b}} = \frac{NR}{V-b} \frac{1}{\frac{NRTV}{(V-b)^2} - \frac{NRa}{V^2}}.$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = -\frac{1}{V} \frac{1}{\left[-\frac{NRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right]} = \frac{1}{\frac{NRTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}$$

Prin substituție în relația Mayer, rezultă

$$C_P - C_V = TV \frac{N^2 R^R}{(V-b)^2} \frac{1}{\left[\frac{NRT}{(V-b)^2} - \frac{NRa}{V^2} \right]^2} \left[\frac{NRTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} \right] \Rightarrow$$

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2}}.$$

P23. Un proces se numește politropic atunci când capacitatea calorică, exprimată prin relația $C = \frac{\delta Q}{dT}$, rămâne constantă pe parcursul aceluși proces. Pe baza acestei definiții, să se determine ecuația de stare pentru gazul ideal care parcurge un proces politropic, dacă numărul de molecule este constant.

Rezolvare

Cantitatea de căldură schimbată de gaz cu mediul exterior pe parcursul unui proces oarecare este

$$\delta Q = \frac{1}{\frac{\partial U}{\partial S}} dS \text{ în care } \frac{\partial U}{\partial S} = T \Rightarrow \delta Q = T dS.$$

Prin urmare, dacă procesul este politropic, rezultă

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = ct. \Rightarrow C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_C \Rightarrow (dS)_C = \frac{C}{T} dT (*).$$

Deoarece $S = S(U, V, N)$ și $N = ct. \Rightarrow S = S(U, V)$. Dar pentru gazul ideal $U = gNRT$, în care $g = i/2$, $i =$ numărul gradelor de libertate al moleculelor $\Rightarrow U = U(T) \Rightarrow S = S(T, V) \Rightarrow$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Dacă se ține cont de formula capacității calorice la volum constant $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ și de relația lui Maxwell pentru energia liberă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \text{ rezultă pentru un proces cvasistatic oarecare, parcurs}$$

de un gaz ideal cu număr de moli constant, formula

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV (**).$$

Din relațiile (*) și (**), prin egalare, se obține

$$\left. \begin{array}{l} \frac{C}{T} dT = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \\ \text{Ne trebuie } \left\{ \begin{array}{l} C_V \\ P(T, V) \end{array} \right. \\ C_V = ct. \\ PV = NRT \Rightarrow P = \frac{NR}{V} T \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{C}{T} dT = C_V \frac{dT}{T} + \frac{NR}{V} dV \Rightarrow$$

$$\frac{dT}{T} (C - C_V) = NR \frac{dV}{V} \Rightarrow (\text{prin integrare}) \Rightarrow \ln T^{C-C_V} = \ln V^{NR} + \ln ct.$$

Prin prelucrări succesive rezultă

$$T^{C-C_V} = V^{NR} ct \Rightarrow T^{C-C_V} V^{-NR} = ct \Rightarrow TV^{-\frac{NR}{C-C_V}} = ct \Rightarrow$$

$$PV^{1-\frac{NR}{C-C_V}} = ct.$$

Exponentul din ecuația anterioară mai poate fi scris sub forma

$$1 - \frac{NR}{C - C_V} = \frac{C - C_V - NR}{C - C_V} = \frac{C - C_P}{C - C_V}.$$

Prin urmare, ecuația de stare a gazului ideal (cu număr constant de molecule) care parcurge un proces politropic este

$$\boxed{PV^{\frac{C-C_P}{C-C_V}} = ct.}$$

P24. Să se determine entropia unui fluid neutru cu o singură componentă, caracterizat prin număr constant de particule, ale cărui ecuații de stare sunt: $V = \frac{\beta V_0}{P}$; $\alpha_T = ct.$; $C_P = ct.$, în care

V_0 , $\beta = ct.$, $\alpha_T =$ coeficientul de dilatare termică și $C_P =$ capacitatea calorică la presiune constantă.

Rezolvare

În cazul fluidului neutru cu o singură componentă chimică ecuația fundamentală energetică $U = U(S, V, N)$ conduce la trei ecuații de stare:

$$T = T(S, V, N), \quad P = P(S, V, N), \quad \mu = \mu(S, V, N).$$

Deoarece sistemul termodinamic presupus este caracterizat printr-un număr de molecule constant ($N = \text{const.}$), din ecuațiile $T = T(S, V)$ și $P = P(S, V)$, prin eliminarea variabilei extensive V , rezultă $S = S(T, P)$.

Prin diferențierea entropiei se obține

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

Se cunoaște formula capacității calorice la presiune constantă

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Diferențiala potențialului Gibbs este

$$dG = -SdT + VdP, \text{ din care rezultă relația lui Maxwell}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Se substituie în expresia diferențialei dS formulele obținute anterior pentru derivatele parțiale ale entropiei. Se obține

$$\left. \begin{aligned} dS &= \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\ \text{Dar } \alpha_T &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V \alpha_T \end{aligned} \right\} \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT - V \alpha_T dP.$$

Se introduce ecuația de stare $V = \frac{\beta V_0}{P}$ în diferențiala entropiei.

Rezultă relația $dS = \frac{C_P}{T} dT - \beta \alpha_T V_0 \frac{dP}{P}$, care prin integrare conduce la expresia matematică a entropiei fluidului

$$S = S_0 + C_P \ln \frac{T}{T_0} - \beta \alpha_T V_0 \ln \frac{P}{P_0}.$$

P25. Să se găsească ecuația adiabatei în cazul unui fluid neutru cu o singură componentă, caracterizat prin număr constant de particule, ale cărui ecuații de stare sunt: $P = P_0(1 + \alpha T - \beta V)$; $C_V = ct$; $P_0, \alpha, \beta = ct$.

Rezolvare

Una dintre ecuațiile de stare în reprezentarea entropică pentru un fluid neutru cu o singură componentă este $T = T(S, V, N)$. Deoarece $N = ct$, ecuația de stare are forma $T = T(S, V)$, din care se obține ecuația entropiei $S = S(T, V)$.

Prin diferențierea ecuației entropiei rezultă

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV.$$

Din relația de definiție a capacității calorice la volum constant

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}.$$

Din formula diferențialei pentru energia liberă în cazul $N = ct.$,
 $dF = -SdT - PdV$, rezultă relația lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Se introduc formulele derivatelor parțiale ale entropiei în $dS \Rightarrow$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV.$$

Din ecuația de stare a fluidului $P = P_0(1 + \alpha T - \beta V)$, cu
 $P_0, \alpha, \beta = ct$ se obține $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \alpha P_0$, care se introduce în formula
 anterioară. Rezultă

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \alpha P_0 dV \text{ și prin integrare, deoarece } C_V = ct., \Rightarrow$$

$$S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \alpha P_0 (V - V_0).$$

Pentru a determina ecuația adiabatei, se impune condiția ca pe
 parcursul procesului entropia să fie constantă, $S = ct. \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow$

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + \alpha P_0 (V - V_0) = 0 \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = -\frac{\alpha P_0}{C_V} (V - V_0) \Rightarrow$$

$$T = T_0 \exp \left[-\frac{\alpha P_0}{C_V} (V - V_0) \right] = T_0 \exp \left(\frac{\alpha P_0 V_0}{C_V} \right) \exp \left(-\frac{\alpha P_0}{C_V} V \right) \Rightarrow$$

$$\boxed{T = \tau \exp \left(-\frac{\alpha P_0}{C_V} V \right)}, \text{ în care } \boxed{\tau = T_0 \exp \left(\frac{\alpha P_0 V_0}{C_V} \right) = ct.}$$

P26. Să se demonstreze, în cazul fluidului neutru, relația

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

Rezolvare

Formula capacității calorice la presiune constantă este

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \text{ Prin derivare în raport cu presiunea, menținând}$$

temperatura constantă, rezultă

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right] = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \right].$$

Din diferențiala energiei interne pentru fluidul neutru

$dU = TdS - PdV + \mu dN$, se obține relația lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ și prin substituție în formula derivatei parțiale a}$$

capacității calorice, se obține

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

P27. Să se găsească ecuația adiabetică de stare pentru un gaz real, caracterizat prin număr constant de molecule.

Rezolvare

Dacă în discuția fenomenului se apelează la modelul gazului Van der Waals, ecuația de stare a sistemului este

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \text{ în care } v = \frac{V}{N}, N = \text{numărul de moli}, a, b = \text{ct.}$$

Rezultă relațiile

$$T = \frac{1}{R} \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) \quad (*)$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} \quad (**).$$

Una dintre ecuațiile de stare în reprezentarea entropică pentru un fluid neutru cu o singură componentă este $T = T(S, V, N)$. Deoarece $N = \text{ct.}$, ecuația de stare are forma $T = T(S, V)$, din care se obține ecuația entropiei $S = S(T, V)$, sau $s = s(T, v)$, unde $s = \frac{S}{N}$.

Prin diferențierea ecuației entropice se obține

$$s = s(T, v) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv.$$

Din relația de definiție a capacității calorice molare la volum constant

$$c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_V}{T}.$$

Din formula diferențialei pentru energia liberă în cazul $N = \text{ct.}$, $dF = -SdT - PdV$, rezultă relația lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v.$$

Prin substituția derivatelor parțiale calculate anterior în diferențiala ds și ținând cont de relația (**), se obține

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv = \frac{c_V}{T} dT + \frac{R}{v-b} dv.$$

Se integrează ecuația

$$s(T, v) = c_V \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dv}{v-b} \Rightarrow s(T, v) = s_0 + c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b} \Rightarrow$$

$$s(T, v) = s_0 + R \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{c_V} \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right) \right].$$

Pentru a obține ecuația adiabatei, se impune condiția ca entropia sistemului termodinamic să fie constantă, $s = ct.$ $\Rightarrow$ ecuația adiabatei în coordonatele (T, v)

$$\boxed{T^{c_V} (v-b) = ct.}$$

Substituind relația (*) în expresia matematică anterioară, se obține ecuația adiabatei în coordonatele (P, v)

$$\boxed{\frac{1}{R^{c_V}} \left(P + \frac{a}{v^2} \right)^{c_V} (v-b)^{c_V+1} = ct.}$$

P28. În cazul procesului de compresie izotermă ($N = const.$) a unui fluid neutru cu o singură componentă chimică, știind că presiunea variază între valorile P_1 și P_2 , să se calculeze:

- variația entropiei;
- variația volumului;
- variația energiei interne;
- variația entalpiei;
- variația potențialului chimic.

Să se particularizeze pentru gazul perfect.

Rezolvare

În cazul compresiei izoterme, relevante sunt mărimile P și T :

$$T = \text{const.}, dP > 0.$$

În cazul fluidului neutru cu singură componentă chimică, diferențiala potențialului Gibbs $G = G(T, P, N)$ este

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN.$$

Prin urmare, ecuațiile de stare sunt:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = S(T, P);$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V(T, P); \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu(T, P).$$

a) Pe parcursul unui proces infinitezimal izoterm, variația entropiei are expresia

$$(dS)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP.$$

Din diferențiala energiei interne pentru fluidul neutru

$dU = TdS - PdV + \mu dN$, se obține relația lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha_T,$$

deoarece formula coeficientului de dilatare termică este $\alpha_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

Prin substituție, rezultă relația

$(dS)_T = -V\alpha_T dP$, din care, prin integrare, se obține variația entropiei în procesul izoterm $\Delta S = -\int_{P_1}^{P_2} V\alpha_T dP$.

b) Una dintre ecuațiile de stare corespunzătoare potențialului Gibbs, $V = V(T, P)$, prin diferențiere, conduce la expresia matematică

$$(dV)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

Coeficientul de compresibilitate izotermă este

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Rightarrow (dV)_T = -V\chi_T dP$$

și prin integrare se obține variația volumului în procesul izoterm

$$\Delta V = -\int_{P_1}^{P_2} V\chi_T dP.$$

c) Din ecuația fundamentală în reprezentarea energetică $U = U(S, V, N)$ și din ecuațiile de stare $S = S(T, P)$, $V = V(T, P)$, pentru $N = \text{const.} \Rightarrow U = U(T, P)$.

Prin diferențiere se obține în cazul unui proces izoterm

$$(dU)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP.$$

Se aplică metoda transformărilor jacobiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)} = \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \right] \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right] \end{aligned}$$

în care se introduc relațiile:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}, \text{ rezultă}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S + P \frac{T}{C_V} \right] \cdot \left[V^2 \alpha_T^2 + \chi_T V \frac{C_P}{T} \right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left[-T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} + \frac{PT}{C_V} \right] \cdot \left[V^2 \alpha_T^2 + V \chi_T \frac{C_P}{T} \right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left[-\frac{T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{PT}{C_V} \right] \cdot \left[V^2 \alpha_T^2 + V \chi_T \frac{C_P}{T} \right].$$

Prin integrare se obține variația energiei interne pe parcursul procesului izoterm

$$\Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \left[-\frac{T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{PT}{C_V} \right] \cdot \left[V^2 \alpha_T^2 + V \chi_T \frac{C_P}{T} \right] dP.$$

d) Entalpia fluidului neutru este potențialul termodinamic definit prin relația $H = U[P] = U + PV$ și din $U = U(T, P)$, $V = V(T, P)$, prin substituție, se obține $H = H(T, P)$.

Considerând un proces infinitesimal izoterm, rezultă

$$(dH)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP.$$

Se aplică din nou metoda transformărilor jacobiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= \frac{\partial(H, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(H, T)}{\partial(S, P)} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, T)} = \\ &= \left[\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \right] \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right] = \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left[\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \right]. \end{aligned}$$

Se introduc ecuațiile de stare în reprezentarea entalpiei

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad \text{și} \quad \text{mărimile} \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Prin prelucrări succesive, se obține

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\frac{C_P}{T} \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \right] = -C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S + \frac{C_P V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P.$$

Se aplică relația $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} + \frac{C_P V}{T} \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = -C_P \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{C_P}{T}} + \frac{C_P V}{T} \frac{T}{C_P}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - TV\alpha_T = V(1 - \alpha_T T).$$

Variația entalpiei fluidului într-un proces infinitesimal izoterm este $(dH)_T = V(1 - \alpha_T T)dP$

Prin integrare, se obține

$$\boxed{\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha_T T)dP}.$$

e) Din ecuația de stare corespunzătoare potențialului Gibbs $\mu = \mu(T, P)$, prin diferențiere, rezultă

$$(d\mu)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dT.$$

Dar, ecuația Gibbs-Duhem energetică este

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \Rightarrow d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP = sdT + vdP \Rightarrow$$

$(d\mu)_T = vdP \Rightarrow$ prin integrare, variația potențialului chimic în procesul

izoterm $\boxed{\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} vdP}.$

Particularizare pentru gazul ideal

Ecuațiile de stare ale gazului ideal sunt:

$$\begin{cases} PV = N k_B T \Rightarrow V = \frac{N k_B T}{P} \\ U = gN k_B T \end{cases}$$

în care N = numărul total de molecule de gaz, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ = constanta lui Boltzmann, $k_B = R / N_A$, R = constanta universală a gazelor, N_A = numărul lui Avogadro, $g = i/2$, i = numărul gradelor de libertate al moleculelor gazului ideal.

$$a) \Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} V \alpha_T dP$$

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{P}{N k_B T} \frac{N k_B}{P} = \frac{1}{T}$$

$$\Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} N k_B T P^{-1} T^{-1} dP \Rightarrow \boxed{\Delta S = N k_B \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

$$b) \Delta V = - \int_{P_1}^{P_2} V \chi_T dP$$

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} N k_B T \left(- \frac{1}{P^2} \right) = \frac{N k_B T}{P^2 V} = \frac{1}{P}$$

$$\Delta V = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{P} dP = - \int_{P_1}^{P_2} N k_B T P^{-2} dP \Rightarrow \boxed{\Delta V = N k_B T \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)}$$

$$c) \Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \left[- \frac{T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{PT}{C_V} \right] \cdot \left[V^2 \alpha_T^2 + V \chi_T \frac{C_P}{T} \right] dP$$

Variația internă mai poate fi scrisă condensat $\Delta U = \int_{P_1}^{P_2} A \cdot B dP$,

în care $A = - \frac{T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{PT}{C_V}$ și $B = V^2 \alpha_T^2 + V \chi_T \frac{C_P}{T}$.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{N k_B}{V} \Rightarrow A = - \frac{T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{PT}{C_V} = \frac{1}{C_V} \left(- \frac{N k_B T^2}{V} + PT \right) \Rightarrow$$

$$A = \frac{1}{C_V} (PT - PT) = 0 \Rightarrow \boxed{\Delta U = 0}.$$

Rezultatul este cel așteptat în cazul unui proces izoterm parcurs de gazul ideal, a cărui ecuație de stare este $U = g N k_B T \Rightarrow \Delta U = g N k_B \Delta T = 0$.

$$d) \Delta H = \int_{P_1}^{P_2} V (1 - \alpha_T T) dP$$

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} V (1 - \alpha_T T) dP = \int_{P_1}^{P_2} V \left(1 - \frac{1}{T} T \right) dP = 0 \Rightarrow \boxed{\Delta H = 0}.$$

$$e) \Delta \mu = \int_{P_1}^{P_2} v dP$$

$$\text{Din } V = \frac{N k_B T}{P} \Rightarrow v = \frac{k_B T}{P} \Rightarrow \Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} \frac{k_B T}{P} dP = k_B T \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta\mu = k_B T \ln \frac{P_2}{P_1}} .$$

P30. Fie două sisteme caracterizate prin următoarele ecuații de stare: $U^{(1)} = \frac{3}{2} R N^{(1)} T^{(1)}$ și $U^{(2)} = \frac{5}{2} R N^{(2)} T^{(2)}$, R fiind constanta gazelor perfecte. Numerele de moli ale celor 2 sisteme au valorile $N^{(1)} = 2$ și $N^{(2)} = 3$. Cele două sisteme sunt separate printr-un perete diaterm. Temperaturile inițiale au valorile $T^{(1)} = 250K$ și $T^{(2)} = 350K$. Să se determine energiile interne după stabilirea echilibrului și temperatura finală.

Rezolvare

Un perete diaterm este un perete permeabil la căldură. Prin urmare, rezultă la echilibru

$$T_e^{(1)} = T_e^{(2)}, \text{ în care } T_e^{(1)} = \frac{2U_e^{(1)}}{3RN^{(1)}}, \quad T_e^{(2)} = \frac{2U_e^{(2)}}{5RN^{(2)}} .$$

Dacă sistemul compus este izolat și închis față de mediul exterior și dacă se ține cont de proprietatea de aditivitate a energiei interne, se obține un sistem de 2 ecuații cu 2 necunoscute, de forma

$$\begin{cases} \frac{U_e^{(1)}}{3N^{(1)}} = \frac{U_e^{(2)}}{5N^{(2)}} \\ U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 5N^{(2)}U_e^{(1)} = 3N^{(1)}U_e^{(2)} \\ U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} U_e^{(1)} = \frac{3}{5} \cdot \frac{N^{(1)}}{N^{(2)}} U_e^{(2)} \\ U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} U_e^{(1)} = \frac{3}{5} \cdot \frac{N^{(1)}}{N^{(2)}} U_e^{(2)} \\ \frac{3}{5} \frac{N^{(1)}}{N^{(2)}} U_e^{(2)} + U_e^{(2)} = U \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} U_e^{(1)} = \frac{3}{5} \cdot \frac{N^{(1)}}{N^{(2)}} U_e^{(2)} \\ 3N^{(1)}U_e^{(2)} + 5N^{(2)}U_e^{(2)} = 5N^{(2)}U \end{cases}.$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuații se obțin pentru energiile interne la echilibru relațiile

$$\begin{cases} U_e^{(1)} = \frac{3}{5} \frac{N^{(1)}}{N^{(2)}} U_e^{(2)} \\ U_e^{(2)} = \frac{5N^{(2)}}{5N^{(2)} + 3N^{(1)}} U \end{cases}$$

Se va determina energia internă totală a sistemului compus, mărime care se conservă, ca suma energiilor interne în starea inițială.

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} = U_e^{(1)} + U_e^{(2)}$$

$$U^{(1)} = \frac{3}{2} RN^{(1)}T^{(1)} = \frac{3}{2} R \cdot 2 \cdot 250 = 750R$$

$$U^{(2)} = \frac{5}{2} RN^{(2)}T^{(2)} = \frac{5}{2} R \cdot 3 \cdot 350 = 2625R$$

$$U = 3375R \Rightarrow \begin{cases} U_e^{(1)} = \frac{6}{15+6} 3375R \approx 964.286R \\ U_e^{(2)} = \frac{15}{15+6} \cdot 3375R \approx 2410.714R \end{cases} \Rightarrow$$

$$\boxed{\begin{cases} U_e^{(1)} \approx 8.017 \text{ kJ} \\ U_e^{(2)} \approx 20.043 \text{ kJ} \end{cases}}.$$

Temperatura de echilibru este

$$T_e = \frac{2U_e^{(1)}}{3RN^{(1)}} \approx \frac{2 \cdot 964.286R}{3R \cdot 2} \approx \frac{964.286}{3} \Rightarrow \boxed{T_e \approx 321.429 \text{ K}}.$$

P31. Două sisteme se caracterizează prin ecuațiile de stare:

$$U^{(1)} = \frac{3}{2} RN^{(1)}T^{(1)}, \quad P^{(1)}V^{(1)} = RN^{(1)}T^{(1)}, \quad \text{cu } N^{(1)} = \frac{1}{2},$$

$$U^{(2)} = \frac{5}{2} RN^{(2)}T^{(2)}, \quad P^{(2)}V^{(2)} = RN^{(2)}T^{(2)}, \quad \text{cu } N^{(2)} = \frac{3}{4},$$

R fiind constanta gazelor perfecte.

Cele 2 sisteme se află într-un cilindru și sunt separate printr-un piston mobil diaterm. Temperaturile inițiale au valorile $T_0^{(1)} = 200 \text{ K}$ și $T_0^{(2)} = 300 \text{ K}$, iar volumul total este 20 l . Să se determine în starea de echilibru, pentru fiecare sistem, energia, volumul, presiunea și temperatura.

Rezolvare

Condiția de echilibru în cazul peretelui diaterm este $T_e^{(1)} = T_e^{(2)}$.

Deoarece peretele este mobil, la echilibru se egalează presiunile

$$P_e^{(1)} = P_e^{(2)} = \frac{RN^{(1)}T_e^{(1)}}{V_e^{(1)}} = \frac{RN^{(2)}T_e^{(2)}}{V_e^{(2)}}.$$

Din cele două relații rezultă $\frac{P_e^{(1)}}{T_e^{(1)}} = \frac{P_e^{(2)}}{T_e^{(2)}}.$

Condiția ca sistemul compus să fie izolat și închis față de mediul exterior conduce la relațiile

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V_e^{(1)} + V_e^{(2)} = V_{tot}$$

$$U^{(1)} + U^{(2)} = U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U_{tot}.$$

Prin urmare, se obține sistemul de ecuații

$$\begin{cases} T_e^{(1)} = T_e^{(2)} \Rightarrow \frac{2U_e^{(1)}}{3N^{(1)}} = \frac{2U_e^{(2)}}{5N^{(2)}} \\ \frac{P_e^{(1)}}{T_e^{(1)}} = \frac{P_e^{(2)}}{T_e^{(2)}} \Rightarrow \frac{V_e^{(1)}}{N^{(1)}} = \frac{V_e^{(2)}}{N^{(2)}} \\ V_e^{(1)} + V_e^{(2)} = V_{tot} \\ U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U_{tot} \end{cases} \Rightarrow 2 \text{ sisteme de ecuații de forma}$$

$$\begin{cases} \frac{2U_e^{(1)}}{3N^{(1)}} = \frac{2U_e^{(2)}}{5N^{(2)}} \\ U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = U_{tot} = U \end{cases} \quad \text{și} \quad \begin{cases} \frac{V_e^{(1)}}{N^{(1)}} = \frac{V_e^{(2)}}{N^{(2)}} \\ V_e^{(1)} + V_e^{(2)} = V_{tot} = V \end{cases}$$

Din primul sistem de ecuații rezultă

$$U_e^{(1)} = \frac{3N^{(1)}}{3N^{(1)} + 5N^{(2)}} U = \frac{3 \cdot \frac{1}{2}}{3 \cdot \frac{1}{2} + 5 \cdot \frac{3}{4}} U = \frac{6}{21} U = \frac{2}{7} U.$$

Energia internă totală, mărime care se conservă, se calculează pentru sistemul compus aflat în starea inițială.

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} = \frac{3}{2} RN^{(1)} T_0^{(1)} + \frac{5}{2} RN^{(2)} T_0^{(2)} =$$

$$U = \frac{R}{2} \left[3 \frac{1}{2} 200 + 5 \frac{3}{4} 300 \right] = 300 \frac{R}{2} + 1125 \frac{R}{2} \approx 1425 \text{ cal} = 1.425 \text{ Kcal}$$

$$U_e^{(1)} = \frac{2}{7} 1.425 \text{ kcal} \approx 0.407 \text{ kcal}.$$

$$U_e^{(2)} = \frac{5N^{(2)}}{3N^{(1)} + 5N^{(2)}} U = \frac{5 \frac{3}{4}}{3 \frac{1}{2} + 5 \frac{3}{4}} U = \frac{5 \cdot 3}{4} \frac{4}{6 + 15} U = \frac{15}{21} U = \frac{5}{7} U$$

$$U_e^{(2)} \approx 1.018 \text{ kcal}$$

În calculele anterioare am folosit aproximația $R \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

Din sistemul al doilea de ecuații rezultă

$$V_e^{(1)} = \frac{N^{(1)}}{N^{(1)} + N^{(2)}} V = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2} + \frac{3}{4}} 20 = \frac{2}{5} 20 = 8 \text{ l}$$

$$V_e^{(2)} = \frac{N^{(2)}}{N^{(1)} + N^{(2)}} V = \frac{\frac{3}{4}}{\frac{1}{2} + \frac{3}{4}} 20 = \frac{3}{5} 20 = 12 \text{ l}.$$

Temperatura la echilibru se determină din conservarea energiei interne a sistemului compus

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} = U_e^{(1)} + U_e^{(2)} = \frac{3}{2} R N^{(1)} T_e + \frac{5}{2} R N^{(2)} T_e \Rightarrow$$

$$T_e = \frac{U}{\left(\frac{3}{2} N^{(1)} R + \frac{5}{2} N^{(2)} R \right)} \approx \frac{1425 \text{ cal}}{\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{4} \right) \text{ mol} \cdot 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \Rightarrow$$

$$T_e \approx \frac{1425 \cdot 4}{21} \text{ K} = 271.428 \text{ K}.$$

Se calculează presiunea în starea de echilibru

$$P_e^{(1)} = P_e^{(2)} = P_e = \frac{R N^{(1)} T_e}{V^{(1)}} = \frac{2 \cdot 0.0418 \cdot \frac{1}{2} \cdot 271.428}{8} = 1.418 \text{ atm}$$

S-a ținut cont de transformarea $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J} = 0.0418 \text{ l} \cdot \text{atm}$.

P32. Doi moli ai unui gaz ideal monoatomic se află la temperatura de 0°C . Gazul se destinde adiabetic și cvasistatic până ce

temperatura scade la valoarea de -50°C . Să se calculeze atât lucrul mecanic pe parcursul procesului, cât și energiile în starea finală și starea inițială. Să se verifice că diferența acestora este chiar lucrul mecanic efectuat.

Rezolvare

Energia schimbată de gaz cu mediul exterior sub formă de lucru mecanic, pe parcursul procesului cvasistatic, se calculează din relațiile

$$\delta L = -PdV \text{ pentru un proces infinitesimal}$$

și

$$L = \int_{V_1}^{V_2} \delta L = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \text{ în cazul lucrului mecanic total.}$$

Lucrul mecanic δL al forțelor de presiune, determinat cu formula anterioară, respectă următoarea convenție de semn: energia cedată de sistem mediului exterior sub formă de lucru mecanic este negativă ($\delta L < 0$) și energia primită de sistem de la mediul exterior sub formă de lucru mecanic este pozitivă ($\delta L > 0$). Într-adevăr, în primul caz $dV > 0 \Rightarrow \delta L < 0$, iar în al doilea caz $dV < 0 \Rightarrow \delta L > 0$.

Fenomenul parcurs de gazul ideal monoatomic (numărul gradelor de libertate al moleculelor este $i = 3$) constă într-o destindere adiabatică, descrisă de ecuația Poisson

$$PV^{\gamma} = ct. \Rightarrow PV^{5/3} = ct. \Rightarrow PV^{5/3} = P_1 V_1^{5/3} \Rightarrow P = \frac{P_1 V_1^{5/3}}{V^{5/3}},$$

în care exponentul adiabatic este $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$.

Lucrul mecanic total se calculează astfel

$$L = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^{5/3}}{V^{5/3}} dV = -P_1 V_1^{5/3} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{5/3}}$$

$$L = \frac{3}{2} P_1 V_1^{5/3} V^{-2/3} \Big|_{V_1}^{V_2} = -\frac{3}{2} P_1 V_1^{5/3} [V_1^{-2/3} - V_2^{-2/3}]$$

$$L = -\frac{3}{2} P_1 V_1 + \frac{3}{2} P_1 V_1^{5/3} V_2^{-2/3} \quad (*)$$

Din ecuațiile de stare $\begin{cases} U = \frac{3}{2} NRT \\ PV = NRT \end{cases}$, în care N = numărul de moli

de gaz, se obțin relațiile:

$$U_1 = \frac{3}{2} NRT_1 = \frac{3}{2} P_1 V_1$$

$$U_2 = \frac{3}{2} NRT_2 = \frac{3}{2} P_2 V_2 = \frac{3}{2} \frac{P_1 V_1^{5/3}}{V_2^{5/3}} V_2 = \frac{3}{2} P_1 V_1^{5/3} V_2^{-2/3}.$$

$$P_1 V_1^{5/3} = P_2 V_2^{5/3} \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1^{5/3}}{V_2^{5/3}}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2} P_1 V_1^{5/3} V_2^{-2/3} - \frac{3}{2} P_1 V_1 = L \quad (**)$$

Prin urmare, din relațiile (*) și (**) rezultă că este verificat principiul termodinamicii, conform căruia $\Delta U = Q + L$. Într-adevăr, pe parcursul unui proces adiabatic $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = L$.

Pentru a determina lucrul mecanic cu ajutorul datelor din enunțul problemei, vom exprima parametrii din relația (*) în funcție de mărimile cunoscute.

$$\text{Din } \left\{ \begin{array}{l} PV^\gamma = ct. \\ PV = NRT \Rightarrow P = \frac{NRT}{V} \end{array} \right| \Rightarrow \frac{NRT}{V} V^\gamma = ct. \Rightarrow TV^{\gamma-1} = ct. \Rightarrow$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow V_2^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} V_1^{\gamma-1}, \text{ în care } \gamma - 1 = \frac{5}{3} - 1 = \frac{2}{3} \Rightarrow$$

$$V_2^{2/3} = \frac{T_1}{T_2} V_1^{2/3} \Rightarrow V_1^{2/3} V_2^{-2/3} = V_1^{2/3} \frac{T_2}{T_1} V_1^{-2/3} = \frac{T_2}{T_1}, \text{ relație pe care o}$$

introducem în (*). Se obține

$$L = -\frac{3}{2} P_1 V_1 + \frac{3}{2} P_1 V_1^{5/3} V_2^{-2/3} = \frac{3}{2} P_1 V_1 \left(-1 + \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{3}{2} NRT_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right).$$

$$L = \frac{3}{2} 2R \cdot 273 \left(\frac{223}{273} - 1 \right) = -819R \cdot \frac{50}{273} \approx 1.247 kJ \Rightarrow$$

$$\boxed{L = \frac{3}{2} NRT_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \approx 1.247 kJ}.$$

Se calculează valorile energiilor interne în starea inițială și finală

$$U_1 = \frac{3}{2} NRT_1 = \frac{3}{2} 2R \cdot 273 = 819R \Rightarrow U_1 \approx 6.809 kJ ;$$

$$U_2 = \frac{3}{2} NRT_2 = \frac{3}{2} 2R \cdot 223 = 819R \Rightarrow \boxed{U_2 = U_1 = 6.809 kJ}.$$

P33. Se consideră un vas cu volumul de 1000 l, umplut cu He, având presiunea 1/2 atm și temperatura 20°C. Un al doilea vas, de

același volum, ce conține de asemenea He, cu presiunea de 1 atm și temperatura 80°C , este pus în contact cu primul printr-o valvă. Dacă se presupune că He se comportă ca un gaz ideal monoatomic și că pereții vasului sunt rigizi și adiabatici, să se determine presiunea și temperatura finală.

Rezolvare

Din enunțul problemei se cunosc:

$$V^{(1)} = V^{(2)} = 1000 \text{ l} ; P_0^{(1)} = \frac{1}{2} \text{ atm} ; P_0^{(2)} = 1 \text{ atm} ;$$

$$t_0^{(1)} = 20^\circ \text{C} ; t_0^{(2)} = 80^\circ \text{C} ; \text{ He gaz ideal monoatomic} \Rightarrow i = 3 = \text{numărul}$$

$$\text{gradelor de libertate al moleculelor} \Rightarrow g = \frac{i}{2} = \frac{3}{2}.$$

Se vor determina în starea finală de echilibru, mărimile $P^{(1)} = P^{(2)} = P$ și $T^{(1)} = T^{(2)} = T$.

Se aplică ecuațiile de stare ale gazului ideal

$$PV = NRT$$

$$U = gNRT \Rightarrow U = \frac{3}{2} NRT$$

$$P_0^{(1)} V^{(1)} = N_0^{(1)} R T_0^{(1)} \Rightarrow N_0^{(1)} = \frac{P_0^{(1)} V^{(1)}}{R T_0^{(1)}} \quad (*)$$

$$P_0^{(2)} V^{(2)} = N_0^{(2)} R T_0^{(2)} \Rightarrow N_0^{(2)} = \frac{P_0^{(2)} V^{(2)}}{R T_0^{(2)}} \quad (**)$$

și conservarea energiei totale și a numărului total de moli pentru sistemul compus.

$$\left. \begin{aligned} U_0^{(1)} + U_0^{(2)} &= U^{(1)} + U^{(2)} \\ N_0^{(1)} + N_0^{(2)} &= N^{(1)} + N^{(2)} \\ U_0^{(1)} &= \frac{3}{2} N_0^{(1)} R T_0^{(1)} \\ U_0^{(2)} &= \frac{3}{2} N_0^{(2)} R T_0^{(2)} \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_0^{(1)} T_0^{(1)} + N_0^{(2)} T_0^{(2)} = T (N^{(1)} + N^{(2)}) \quad (1)$$

$$P = \frac{NRT}{V}; \quad P_1^{(1)} = P_1^{(2)} \Rightarrow \frac{N^{(1)}RT}{V^{(1)}} = \frac{N^{(2)}RT}{V^{(2)}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{N^{(1)}}{N^{(2)}} = \frac{V^{(1)}}{V^{(2)}} \Rightarrow N^{(2)}V^{(1)} = N^{(1)}V^{(2)} \Rightarrow N^{(2)} = N^{(1)} \frac{V^{(2)}}{V^{(1)}}$$

$$N^{(1)} + N^{(2)} = N_0^{(1)} + N_0^{(2)} \Leftrightarrow N^{(1)} + N^{(1)} \frac{V^{(2)}}{V^{(1)}} = N_0^{(1)} + N_0^{(2)} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} N^{(1)} = \frac{V^{(1)}}{V^{(1)} + V^{(2)}} (N_0^{(1)} + N_0^{(2)}) \\ N^{(2)} = \frac{V^{(2)}}{V^{(1)} + V^{(2)}} (N_0^{(1)} + N_0^{(2)}) \end{cases} \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține temperatura în starea finală

$$T = \frac{N_0^{(1)} T_0^{(1)} + N_0^{(2)} T_0^{(2)}}{N^{(1)} + N^{(2)}} = \frac{N_0^{(1)} T_0^{(1)} + N_0^{(2)} T_0^{(2)}}{(N_0^{(1)} + N_0^{(2)}) \left(\frac{V^{(1)}}{V^{(1)} + V^{(2)}} + \frac{V^{(2)}}{V^{(1)} + V^{(2)}} \right)}$$

$$T = \frac{N_0^{(1)} T_0^{(1)} + N_0^{(2)} T_0^{(2)}}{N_0^{(1)} + N_0^{(2)}}$$

și presiunea în starea finală

$$P = \frac{N^{(1)}RT}{V_1} = \frac{V^{(1)}}{V^{(1)} + V^{(2)}} RT \frac{(N_0^{(1)} + N_0^{(2)})}{V^{(1)}} = \frac{RT}{V^{(1)} + V^{(2)}} (N_0^{(1)} + N_0^{(2)}).$$

Se introduc relațiile (*) și (**) în formulele temperaturii și presiunii finale. Rezultă

$$T = \frac{\frac{V^{(1)}}{R} \left(\frac{P_0^{(1)}}{T_0^{(1)}} T_0^{(1)} + \frac{P_0^{(2)}}{T_0^{(2)}} T_0^{(2)} \right)}{\frac{V^{(1)}}{R} \left(\frac{P_0^{(1)}}{T_0^{(1)}} + \frac{P_0^{(2)}}{T_0^{(2)}} \right)} = \frac{P_0^{(1)} + P_0^{(2)}}{\frac{P_0^{(1)}}{T_0^{(1)}} + \frac{P_0^{(2)}}{T_0^{(2)}}} = \frac{\frac{1}{2} + 1}{\frac{1}{2 \cdot 293} + \frac{1}{353}} \approx 330.444 K$$

$$T = \frac{P_0^{(1)} + P_0^{(2)}}{\frac{P_0^{(1)}}{T_0^{(1)}} + \frac{P_0^{(2)}}{T_0^{(2)}}} \approx 330.444 K .$$

$$P = \frac{RT}{2V^{(1)}} \cdot \frac{V^{(1)}}{R} \cdot \left(\frac{P_0^{(1)}}{T_0^{(1)}} + \frac{P_0^{(2)}}{T_0^{(2)}} \right) = \frac{1}{2} \frac{P_0^{(1)} + P_0^{(2)}}{\frac{P_0^{(1)}}{T_0^{(1)}} + \frac{P_0^{(2)}}{T_0^{(2)}}} = \frac{1}{2} (P_0^{(1)} + P_0^{(2)}) =$$

$$P = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) atm = 0.75 atm$$

$$P = \frac{1}{2} (P_0^{(1)} + P_0^{(2)}) = 0.75 atm .$$

P34. Să se determine diferența dintre energia eliberată prin formarea unui mol-gram de vapori de H_2O la presiune constantă și energia eliberată în cazul în care volumul este constant, adică fără ca sistemul să efectueze lucru mecanic. Se presupune că sistemul termodinamic se comportă ca un gaz ideal.

Rezolvare

În primul caz, la $P = ct.$, pentru a calcula cantitatea de căldură, este necesar să folosim potențialul termodinamic numit entalpie, definit ca transformata Legendre a energiei interne în raport cu presiunea

$$H = U[P] = U + PV = H(S, P), \text{ în cazul unui fluid neutru.}$$

Diferențiala entalpiei este

$$dH = TdS + VdP = TdS = \delta Q_P.$$

În cazul în care $V = ct.$, folosim energia internă

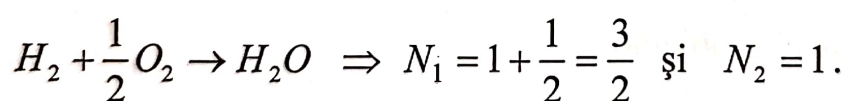
$$dU = TdS - PdV = TdS = \delta Q_V.$$

Se scad relațiile anterioare și se aplică ecuația de stare a gazului ideal. Rezultă

$$\left. \begin{aligned} dH - dU &= \delta Q_P - \delta Q_V \\ dH - dU &= d(PV) = d(NRT) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \delta Q_P - \delta Q_V = d(NRT) \Rightarrow$$

$$Q_P - Q_V = \Delta Q = RT(N_2 - N_1)$$

unde N_2, N_1 sunt numărul de moli care satisfac ecuația chimică



Se obține

$$\Delta Q = RT\left(1 - \frac{3}{2}\right) = RT \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \Rightarrow \Delta Q = -\frac{1}{2}RT.$$

P34. Să se demonstreze că în situația în care coeficientul de dilatare termică satisface relația $\alpha_T = T^{-1}$, capacitatea calorică C_P la

presiune constantă este independentă de presiune, $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0$.

Rezolvare

Formulele de definiție ale mărimilor din enunț sunt

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ și } C_P = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

În cazul general, se cunosc formulele pentru capacitatea calorică la un parametru extensiv, X_i , constant

$$C_{X_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{X_i} \text{ și capacitatea calorică la un parametru}$$

intensiv, P_i , constant

$$C_{P_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P_i} = \left(\frac{\partial U[P_i]}{\partial T} \right)_{P_i}, \text{ în care } U[P_i] = U - P_i X_i \text{ este transformata}$$

Legendre a energiei interne în raport cu parametrul P_i .

Se obține în cazul problemei

$$C_P = \left(\frac{\partial U[P]}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P,$$

unde $H = U[P] = U + PV = H(S, P)$ este transformata Legendre a energiei interne în raport cu parametrul P , presiunea, și se numește entalpie.

Prin urmare, pentru a demonstra relația $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0$, este

suficient să demonstrăm $\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_T = 0$.

Prin inversarea ordinii de derivare și aplicarea metodei transformărilor jacobiene, se obține

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(H, T)}{\partial(P, T)} \right) \right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(H, T)}{\partial(S, P)} \cdot \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, T)} \right) \right]_P = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left[\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \right] \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right] \right\} \\ \text{în care } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P &= 0 \text{ și } \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T = 1. \text{ Rezultă} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P &= \frac{\partial}{\partial T} \left[- \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \end{vmatrix} \right]_P = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \cdot \left[\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \right] \right\}_P = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[-T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[-T \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P} + V \right] = \end{aligned}$$

În relațiile anterioare am apelat și la ecuațiile de stare în reprezentarea entalpiei $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$, $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$.

Prin prelucrări succesive rezultă

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P &= \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[-TV \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right] = \frac{\partial}{\partial T} [-TV\alpha_T + V] = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[-TV \frac{1}{T} + V \right] = \frac{\partial}{\partial T} (-V + V) = 0 \end{aligned}$$

Deci, pornind de la ipoteza că $\alpha_T = \frac{1}{T}$ am demonstrat că $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = 0$.

P35. Să se demonstreze că ecuația fundamentală a unui gaz ideal monoatomic satisface criteriile de stabilitate.

Rezolvare

Ecuația fundamentală a unui gaz ideal monoatomic, în reprezentarea energetică este

$$u = u_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{s - s_0}{R} \right), \text{ în care } u = \frac{U}{N}, v = \frac{V}{N}, s = \frac{S}{N},$$

sau

$$U = U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S - S_0}{NR} \right), \quad N = \text{număr de moli}, \quad R = \text{constanta}$$

universală a gazului ideal, U_0, V_0, S_0 sunt constante.

Condiția generală de stabilitate pentru gazul ideal cere ca toți determinanții principali formați din determinantul $\frac{\partial(T, -P, \mu)}{\partial(S, V, N)}$ să fie pozitivi.

Condiția de stabilitate conduce la

$$d^2U > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i} \right)_{X_j} > 0, \text{ în care } P_i \text{ sunt parametri intensivi asociați}$$

parametrilor extensivi X_i , cu $X_j \neq X_i$.

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = -U_0 \frac{2}{3} V^{-5/3} V_0^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S - S_0}{NR} \right)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} = -\frac{2}{3} U_0 V_0^{2/3} V^{-8/3} \left(-\frac{5}{3} \right) \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S - S_0}{NR} \right) =$$

$$= \frac{10}{9} U_0 V_0^{2/3} V^{-8/3} \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S - S_0}{NR} \right) \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} = U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S - S_0}{NR} \right) \frac{10}{9} V^{2/3} V^{-8/3}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{10}{9} U \cdot V^{-6/3} \\ U = \frac{3}{2} NRT > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} > 0.$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \frac{2}{3NR} \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S - S_0}{NR} \right).$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{2}{3NR} \right)^2 \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S - S_0}{NR} \right) =$$

$$= \left. \begin{array}{l} U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S - S_0}{NR} \right) \left(\frac{2}{3NR} \right)^2 = \left(\frac{2}{3NR} \right)^2 U \\ \text{dar } U = \frac{3}{2} NRT \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{4}{9N^2 R^2} \frac{3}{2} NRT = \frac{2T}{3NR} > 0, \text{ pentru } T > 0.$$

$$\text{În concluzie, s-a arătat că } \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} > 0} \text{ și } \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} > 0}.$$

P37. În ce caz poate fi satisfăcută relația $C_p = C_v$?

Rezolvare

Se cunoaște relația lui Mayer pentru fluide

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha_T^2}{\chi_T}$$

în care C_p, C_v sunt capacitățile calorice la presiune și respectiv la volum constant, α_T este coeficientul de dilatare termică, χ_T reprezintă coeficientul de compresibilitate izotermă, T = temperatura absolută și V = volumul.

Egalitatea $C_p = C_v$ poate fi satisfăcută atunci când $\alpha_T = 0$.

$$\text{Dar } \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

$$\text{Din } \alpha_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0 \Rightarrow \text{volumul fluidului nu depinde}$$

de temperatură pe parcursul unor procese cvasistatice izobare și entropia nu depinde de presiune dacă procesul cvasistatic este izoterm. Un astfel de exemplu este apa la temperatura de 4°C .

P38. Să se determine cantitatea de căldură pe care trebuie să o primească un mol de gaz real, penru ca să se destindă izobar, de la volumul V_1 la volumul V_2 ?

Rezolvare

Se propune în rezolvare modelul Van der Waals pentru gazul real.

Ecuția de stare este

$$P = \frac{NRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \text{în care } a, b = \text{constante, } R = \text{constanta universală a}$$

$$\text{gazului ideal, } N = 1 \text{ mol} \Rightarrow P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

În general, pentru un fluid neutru, se demonstrează relația

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \text{din care se obține}$$

$$C_V dT = PdV - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (*)$$

Dacă $U = \text{ct.} \Rightarrow dU = 0$ și din principiul I al termodinamicii,

$$dU = \delta Q + \delta L \Rightarrow (\delta Q)_U = -\delta L = -(-PdV) = PdV \quad (**)$$

Din relațiile (*) și (**) rezultă

$$\delta Q = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV.$$

Întrucât procesul cvasistatic este o destindere izobară $\Rightarrow$ presiunea este constantă, $P = P_0$, și integrarea ecuațiilor se face după volum.

Din ecuația de stare se obțin relațiile:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$T = \frac{V-b}{R} \left(P + \frac{a}{V^2} \right).$$

Se diferențiază relația care exprimă temperatura

$$dT = \left[\frac{1}{R} \left(P + \frac{a}{V^2} \right) - \frac{V-b}{R} \frac{2a}{V^3} \right] dV$$

$$\text{Deci } dQ = \left\{ \frac{C_V}{R} \left[P + \frac{a}{V^2} - (V-b) \frac{2a}{V^3} \right] + \frac{R}{V-b} \cdot \frac{V-b}{R} \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \right\} dV$$

$$dQ = \left\{ \frac{C_V}{R} \left[P + \frac{a}{V^2} - (V-b) \frac{2a}{V^3} \right] + \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \right\} dV$$

Se integrează de la V_1 la V_2

$$Q = \frac{C_V + R}{R} \int_{V_1}^{V_2} \left(P_0 + \frac{a}{V^2} \right) dV - \frac{2aC_V}{R} \int_{V_1}^{V_2} \frac{V-b}{V^3} dV$$

$$Q = \frac{C_V + R}{R} P_0 (V_2 - V_1) + \frac{C_V + R}{R} a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} + \frac{2aC_V}{R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) -$$

$$- \frac{baC_V}{R} \left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2} \right) =$$

$$= \frac{C_V + R}{R} \left(P_0 + \frac{a}{V_1 V_2} \right) (V_2 - V_1) - \frac{2aC_V}{R} \cdot \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} + \frac{abC_V}{R} \frac{(V_2 - V_1)(V_2 + V_1)}{V_1^2 V_2^2}$$

$$Q = \frac{C_V R}{R} P_0 (V_2 - V_1) + \frac{C_V}{R} \frac{a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} - \frac{C_V}{R} \frac{2a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} +$$

$$+ \frac{a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} + ab \frac{C_V}{R} \frac{(V_2 - V_1)(V_1 + V_2)}{V_1^2 V_2^2}$$

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{C_V + R}{R} P_0 (V_2 - V_1) - \frac{C_V}{R} \frac{a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} + \frac{a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} + \\
 &+ ab \frac{C_V}{R} \frac{(V_2 - V_1)(V_2 + V_1)}{V_1^2 V_2^2} = \\
 &= (V_2 - V_1) \frac{C_V R}{R} P_0 - a C_V \frac{(V_2 - V_1)}{R V_1 V_2} + \frac{a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} + \frac{ab C_V}{R} \cdot \frac{(V_2 - V_1)(V_2 + V_1)}{V_1^2 V_2^2} \\
 Q &= (V_2 - V_1) \cdot \left[\frac{C_V + R}{R} P_0 - \frac{a(C_V + R)}{R V_1 V_2} + ab \frac{C_V}{R} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1^2 V_2^2} \right].
 \end{aligned}$$

P39. Să se demonstreze relația $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$.

Rezolvare

Relația de definiție a capacității calorice la volum constant este

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \text{ Rezultă}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V$$

Una dintre relațiile lui Maxwell corespunzătoare energiei libere

$$F = U[T] = U - TS = F(T, V) \quad \text{este} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Prin substituție, se obține

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V}.$$

P40. Se consideră un proces de compresie adiabatică a unui fluid neutru cu o singură componentă chimică ($N = \text{const.}$), în care presiunea variază de la P_1 la P_2 . Să se calculeze:

- variația temperaturii;
- variația volumului;
- variația energiei interne;
- variația entalpiei.

Să se particularizeze pentru gazul ideal.

Rezolvare

Deoarece procesul este adiabatic, deci entropia se conservă, $S = \text{ct.}$, și deoarece se cunosc presiunile fluidului în starea finală și cea inițială, se aleg ca variabile naturale ale sistemului (S, P) .

a) Ecuațiile de stare în reprezentarea energetică pentru fluidul neutru cu o singură componentă sunt $T = T(S, V, N)$ și $P = P(S, V, N)$, din care, prin eliminarea parametrului V , dacă $N = \text{ct.}$, rezultă $T = T(S, P)$.

Prin diferențiere, se obține

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S dP \Rightarrow (dT)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S dP.$$

Se prelucrează derivata parțială din expresia anterioară

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}.$$

Se ține cont de una dintre relațiile lui Maxwell corespunzătoare potențialului Gibbs, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, de formula capacității calorice la presiune constantă $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ și de relația de definiție a coeficientului de dilatare termică $\alpha_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Se obține

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{C_P}{T}} = \frac{T}{C_P} V \alpha_T, \text{ din care rezultă}$$

$$(dT)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP = \frac{T}{C_P} V \alpha_T dP.$$

Prin integrare rezultă $\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \frac{\alpha_T}{C_P} T V dP$.

b) Din ecuația $V = V(S, P)$, prin diferențiere, se obține

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP \Rightarrow (dV)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP.$$

Din relația de definiție a coeficientului de compresibilitate adiabatică

$$\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -V\chi_S \Rightarrow (dV)_S = -V\chi_S dP.$$

Prin integrare, rezultă $\Delta V = -\int_{P_1}^{P_2} V\chi_S dP$.

c) Ecuația principiului I al termodinamicii în cazul unui proces quasistatic infinitezimal este $dU = \delta Q + \delta L = TdS - PdV$.



Pentru un proces adiabatic $\delta Q = TdS = 0 \Rightarrow (dU)_S = -P(dV)_S$, în care $(dV)_S = -V\chi_S dP \Rightarrow dU = \chi_S VP dP$.

Prin integrare, se obține $\Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \chi_S VP dP$.

d) Entalpia este potențialul termodinamic definit prin relația

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP.$$

Din principiul I al termodinamicii în procesul adiabatic $\Rightarrow dU = -PdV$
 $\Rightarrow dH = -PdV + PdV + VdP = VdP$

Prin integrare, se obține $\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} VdP$.

Particularizare pentru gazul ideal

Ecuatiile de stare sunt:

$$PV = NRT \Rightarrow V = \frac{NRT}{P}$$

$U = gNRT$, $g = i/2$, i = numărul de grade de libertate al moleculelor.

Ecuatia transformării adiabactice pentru gazul ideal (ecuația Poisson) este $PV^\gamma = ct.$, în care $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ = exponentul adiabatic.

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{P}{NRT} \cdot \frac{NR}{P} = \frac{1}{T} \Rightarrow \alpha_T = \frac{1}{T}.$$

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \frac{\alpha_T}{C_P} TV dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{T} \frac{1}{C_P} TV dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{C_P} \frac{NRT}{P} dP = \frac{NR}{C_P} \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{P} dP$$

$$\text{Din } \begin{cases} PV^\gamma = ct. \\ V = \frac{NRT}{P} \end{cases} \Rightarrow P \frac{(NR)^\gamma T^\gamma}{P^\gamma} = ct. \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = ct. = A \Rightarrow$$

$T^\gamma = AP^{\gamma-1} \Rightarrow T = A^{1/\gamma} P^{(\gamma-1)/\gamma}$ și prin substituție în integrala anterioară,

se obține

$$\Delta T = \frac{NRA^{1/\gamma}}{C_P} \int_{P_1}^{P_2} \frac{P^{(\gamma-1)/\gamma}}{P} dP = \frac{NRA^{1/\gamma}}{C_P} \int_{P_1}^{P_2} P^{-1/\gamma} dP \Rightarrow$$

$$\Delta T = \frac{\gamma NRA^{1/\gamma}}{(\gamma-1)C_P} (P_2^{(\gamma-1)/\gamma} - P_1^{(\gamma-1)/\gamma}).$$

Pentru a determina $\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$, se diferențiază ecuația

$$\text{Poisson } d(PV^\gamma) = 0 \Rightarrow$$

$$V^\gamma dP + \gamma PV^{\gamma-1} dV = 0 \Rightarrow V^{\gamma-1} (VdP + \gamma PdV) = 0 \Rightarrow VdP + \gamma PdV = 0 \Rightarrow$$

$$-\gamma PdV = VdP \Rightarrow \chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\gamma P} \Rightarrow$$

$$\Delta V = -\int_{P_1}^{P_2} V \chi_S dP = -\frac{1}{\gamma} \int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{P} dP.$$

$$\text{Din } PV^\gamma = ct. = B \Rightarrow V = \frac{B^{1/\gamma}}{P^{1/\gamma}} \Rightarrow \Delta V = -\frac{B^{1/\gamma}}{\gamma} \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P^{1/\gamma} \cdot P} dP \Rightarrow$$

$$\Delta V = B^{1/\gamma} \left(\frac{1}{P_2^{1/\gamma}} - \frac{1}{P_1^{1/\gamma}} \right).$$

$$\Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \chi_S VP dP =$$

$$= \frac{1}{\gamma} \int_{P_1}^{P_2} V dP = \frac{B^{1/\gamma}}{\gamma} \int_{P_1}^{P_2} P^{-1/\gamma} dP = B^{1/\gamma} (\gamma-1) (P_2^{\gamma/(\gamma-1)} - P_1^{\gamma/(\gamma-1)})$$

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} V dP = B^{1/\gamma} \gamma (\gamma-1) (P_2^{\gamma/(\gamma-1)} - P_1^{\gamma/(\gamma-1)}).$$

P41. Să se determine variația următorilor parametri termodinamici în cazul dilatării libere a unui gaz cu o singură componentă chimică: ΔS , ΔT , ΔP .

Rezolvare

În dilatarea liberă, gazul izolat adiabatic se destinde în vid. Prin urmare, energia sistemului se conservă, $U = ct$. Deoarece se produce o destindere, $V_1 \rightarrow V_2$ astfel încât $dV > 0$. Variabilele naturale ale procesului sunt U și V .

Se calculează variația entropiei. Din ecuația fundamentală entropică, $S = S(U, V, N)$ și dacă $N = ct$, prin diferențiere rezultă

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \Rightarrow$$

$$(dS)_U = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV = \frac{P}{T} dV$$

Prin integrare, se obține

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV$$

Se determină variația de temperatură. Din ecuațiile

$$\left. \begin{array}{l} U = U(S, V, N) \\ T = T(S, V, N) \end{array} \right\} \Rightarrow T = T(U, V, N) \text{ și la } N = ct. \Rightarrow T = T(U, V).$$

Prin diferențiere se obține

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV \Rightarrow (dT)_U = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV.$$

Se aplică metoda transformărilor jacobiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, U)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \cdot \frac{\partial(T, U)}{\partial(S, V)} = \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \right] \end{aligned}$$

Se ține cont de relațiile $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$, $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Rezultă

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \frac{P}{T} \frac{T}{C_V} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} + \frac{P}{C_V} = \frac{P}{C_V} - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \\ &= \frac{1}{C_V} \left[P + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \right] = \frac{1}{C_V} \left[P - \frac{T \alpha_T}{\chi_T} \right] \end{aligned}$$

$$(dT)_U = \frac{1}{C_V} \left(P - \frac{T \alpha_T}{\chi_T} \right) dV \text{ și prin integrare, se obține}$$

$$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{1}{C_V} \left(P - \frac{T \alpha_T}{\chi_T} \right) \right] dV$$

Pentru a determina variația presiunii gazului, se consideră ecuația

$P = P(U, V)$, care prin diferențiere conduce la expresia matematică

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U dV \Rightarrow (dP)_U = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U dV.$$

Se aplică din nou metoda transformărilor jacobiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U &= \frac{\partial(P, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(P, U)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(V, U)} = \\ &= - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right] \end{aligned}$$

Se țin cont de relațiile $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$, $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$, $\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$

și de formulele de definiție ale mărimilor C_V, α_T, χ_T . Prin prelucrări succesive, se obține

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U &= -\frac{1}{T} \left[-P \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \right] = -\frac{P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \\ &= \frac{P}{T} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} + \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = -\frac{P}{T} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\frac{C_V}{T}} - \frac{1}{\chi_S V} = \\ &= \frac{P}{C_V} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} - \frac{1}{V \chi_S} = -\frac{P \alpha_T}{C_V \chi_T} - \frac{1}{V \chi_S} \end{aligned}$$

$$(dP)_U = - \left(\frac{P \alpha_T}{C_V \chi_T} + \frac{1}{V \chi_S} \right) dV.$$

Prin integrare rezultă

$$\Delta P = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{P \alpha_T}{C_V \chi_T} + \frac{1}{V \chi_S} \right) dV.$$

P42. În cazul dilatării izobare și al compresiei izocore a unui gaz cu o singură componentă chimică, să se determine:

- a) variația temperaturii;
- b) variația entropiei;
- c) variația energiei interne.

Rezolvare

1) În cazul dilatării izobare, variația parametrilor termodinamici este determinată de variația volumului la presiune constantă, $P = ct.$, $dV > 0$. Considerând numărul de moli constant ($N = ct.$), vom presupune ca variabile termodinamice naturale (P, V) .

a) $T = T(P, V)$

$$(dT)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} dV = \frac{1}{V \alpha_T} dV, \text{ în care s-a ținut cont de}$$

relația de definiție a coeficientului de dilatare termică $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$.

Prin integrare se obține $\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V \alpha_T}$.

b) Din ecuația entropiei $S = S(P, V)$, prin diferențiere și ținând cont de relația lui Maxwell corespunzătoare energiei libere

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S, \text{ rezultă}$$

$$(dS)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S dV = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T} dV.$$

Se aplică atât formula de definiție pentru capacitatea calorică la presiune constantă $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ și pentru α_T , cât și relația lui Maxwell

corespunzătoare potențialului Gibbs $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Se obține

$$(dS)_P = \frac{C_P}{T} \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dV = \frac{C_P dV}{TV\alpha_T}$$

Prin integrare, rezultă $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C_P}{T\alpha_T} \frac{dV}{V}$.

c) Din ecuația energiei interne $U = U(P, V)$, prin diferențiere,

$$\text{rezultă } (dU)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV.$$

Se aplică metoda transformărilor jacobiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P &= \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, P)} = \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, S)} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \right] = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -P + T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial S}{\partial S}\right)_V} = -P + \frac{C_P}{V\alpha_T} \end{aligned}$$

În deducere s-a ținut cont de relațiile $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$, $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ și de formulele de definiție pentru C_P , α_T .

Rezultă $(dU)_P = \left(-P + \frac{C_P}{V\alpha_T}\right)dV$ și prin integrare se obține

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(-P + \frac{C_P}{V\alpha_T}\right) dV.$$

La același rezultat se ajunge dacă se aplică principiul I al termodinamicii $dU = \delta Q + \delta L = TdS - PdV$ și se substituie variația infinitezimală a entropiei dS cu expresia matematică dedusă anterior. Se obține

$$(dU)_P = T(dS)_P - PdV = T \frac{C_P}{T\alpha_TV} dV - PdV = \left(-P + \frac{C_P}{\alpha_TV}\right) dV.$$

2) În cazul compresiei izocore, variația parametrilor termodinamici se face pe seama variației presiunii la volum constant, $V = ct.$, $dP < 0$. Considerând numărul de moli constant ($N = ct.$), vom presupune ca variabile termodinamice naturale (P, V) , ca și în cazul adestinderii izobare.

a) Se determină variația temperaturii, la $V = ct.$

$$(dT)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = -\frac{(-1) \cdot V \chi_T}{V \alpha_T} = \frac{\chi_T}{\alpha_T},$$

în care $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ = coeficientul de compresibilitate izotermă.

$$(dT)_V = \frac{\chi_T}{\alpha_T} dP \Rightarrow \Delta T = \int_1^2 \frac{\chi_T}{\alpha_T} dP.$$

b) Se deduce variația entropiei gazului la $V = ct$.

$$(dS)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V &= -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} = \frac{V \chi_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} = -\frac{V \chi_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S} = V \chi_S \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T} = \\ &= \frac{V \chi_S}{V \lambda_P} \frac{C_P}{T} = \frac{\chi_S}{\lambda_P} \frac{C_P}{T} \end{aligned}$$

în care $\lambda_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ = coeficientul calorimetric la presiune constantă și

$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ = coeficientul de compresibilitate adiabatică.

$$(dS)_V = \frac{\chi_S}{\lambda_P} \frac{C_P}{T} dP \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{\chi_S}{\lambda_P} \frac{C_P}{T} dP.$$

c) Se calculează variația energiei interne la $V = ct$.

$$(dU)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V &= \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = T \frac{\chi_S}{\lambda_P} \frac{C_P}{T} = \frac{\chi_S}{\lambda_P} C_P \end{aligned}$$

$$(dU)_V = \frac{\chi_S}{\lambda_P} C_P dP \Rightarrow \Delta U = \int_{P_1}^{P_2} \frac{\chi_S}{\lambda_P} C_P dP$$

Sau, dacă se aplică principiul I al termodinamicii

$$dU = \delta Q + \delta L = TdS - PdV, \text{ în ipoteza } \delta L = -PdV = 0 \Rightarrow$$

$$(dU)_V = T(dS)_V = T \frac{\chi_S}{\lambda_P} \frac{C_P}{T} dP = \frac{\chi_S}{\lambda_P} C_P dP.$$

P43. Să se determine variația parametrilor termodinamici T, S, U ce caracterizează un fluid neutru cu o singură componentă chimică, în cazul destinderii izentalpice de la presiunea P_1 la P_2 , dacă numărul de particule este constant.

Rezolvare

Destinderea izentalpică este procesul pe parcursul căruia entalpia sistemului este constantă ($H = ct.$).

Entalpia este potențialul termodinamic definit ca transformata Legendre a energiei interne în raport cu presiunea

$$H = U[P] = U + PV.$$

Pentru un fluid neutru cu o singură componentă chimică $H = H(S, P, N)$ și diferențiala entalpiei este

$$dH = TdS + VdP + \mu dN,$$

iar dacă numărul de particule este constant, $N = ct.$, $\Rightarrow$

$$dH = TdS + VdP$$

Se aleg drept variabile termodinamice naturale P și H . Prin urmare, din ecuația $T = T(P, H)$, prin diferențiere, rezultă

$$(dT)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP$$

Prin metoda transformărilor jacobiene, se obține

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H &= \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, H)} = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_P \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, S)} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_P \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S & \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S}{\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \frac{V}{T} = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \frac{V}{T} = \frac{V\alpha_T}{\frac{C_P}{T}} - \frac{V}{\frac{C_P}{T}} \frac{1}{T} = \frac{V}{C_P} (T\alpha_T - 1) \end{aligned}$$

$$\text{în care } C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \text{ și } \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Rezultă

$$(dT)_H = \frac{V}{C_P} (T\alpha_T - 1) dP \Rightarrow \boxed{\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{C_P} (T\alpha_T - 1) dP}.$$

Entropia fluidului se exprimă sub forma $S = S(P, H)$. Rezultă

$$(dS)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_H dP.$$

Se prelucrează derivata

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S}{\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P} = - \frac{V}{T},$$

în care s-a ținut cont de ecuațiile de stare ale fluidului în reprezentarea

$$\text{entalpiei } T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S.$$

Prin substituție, se obține

$$(dS)_H = - \frac{V}{T} dP \Rightarrow \boxed{\Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{T} dP}.$$

Din formula entalpiei $H = U + PV$, prin diferențiere, rezultă

$$dH = dU + d(PV) \text{ și deoarece } dH = 0 \Rightarrow$$

$$dU = -d(PV), \text{ care prin integrare, conduce la}$$

$$\boxed{\Delta U = -VP + ct.}$$

P44. Pentru un fluid neutru cu un număr constant de particule, să se determine relația dintre panta izotermei și panta adiabatei.

Rezolvare

În planul coordonatelor termodinamice (P, V) , panta adiabatei este exprimată de $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$, iar panta izotermei este dată de $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$.

Vom calcula aceste derivate apelând la metoda transformărilor jacobiene.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)}.$$

Se va ține cont de formula capacității calorice la presiune constantă

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \text{ Rezultă}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{T} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \quad (*)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)}$$

Se va ține cont de formula capacității calorice la volum constant

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \text{ Se obține}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{C_V}{T} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \quad (**)$$

Se face raportul celor două pante

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{\frac{C_P}{T} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)}}{\frac{C_V}{T} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)}} = \frac{C_P}{C_V}.$$

Din condiția de stabilitate se impune ca

$$\frac{\partial(-P, T)}{\partial(V, S)} > 0 \Rightarrow \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} < 0.$$

În teoria generală se demonstrează următoarele: atât capacitățile calorice calculate la parametrii extensivi constanți (C_{X_i}) și cele calculate la parametrii intensivi constanți (C_{P_i}), cât și cele mixte de tipul C_{X_i, P_j} sunt toate pozitive. Dar pentru un proces termodinamic oarecare, este posibil ca valoarea capacității calorice să fie negativă. În concluzie, mărimile C_P, C_V sunt pozitive.

Din cele discutate, rezultă că $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0$ și $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$.

Deoarece $C_P > C_V \Rightarrow \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{C_P}{C_V} > 1$. Rezultă că $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Rightarrow$

$$\Rightarrow \left| \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \right| > \left| \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right|.$$

Prin urmare, în modul, panta adiabatei este mai mare decât panta izotermei.

P45. În cazul unui fluid neutru cu o singură componentă chimică să se demonstreze relația $C_V = TV \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - TN \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_V$, în care C_V este capacitatea calorică la volum constant și μ reprezintă potențialul

chimic al fluidului.

Rezolvare

Se consideră potențialul termodinamic Gibbs pentru cazul fluidului neutru cu o singură componentă chimică, definit ca transformata Legendre a energiei interne în raport cu temperatura și parametrul intensiv $P_i = -P$, sub forma

$$G = U[T, -P] = U - TS + PV = \mu N \quad (*)$$

a cărei diferențială este

$$dG = dU - d(TS) + d(PV) = dU - TdS - SdT + PdV + VdP.$$

Din principiul I al termodinamicii rezultă

$$dU = TdS + \delta L = TdS - PdV + \mu dN, \quad \delta L = -PdV + \mu dN$$

Prin substituție, se obține

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Din relația (*) se calculează derivata parțială

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V,N} = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (**)$$

Aceeași derivată parțială se calculează prin metoda transformărilor jacobiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V,N} &= \left[\frac{\partial(G,V)}{\partial(T,V)} \right]_N = \left[\frac{\partial(G,V)}{\partial(T,P)} \cdot \frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)} \right]_N = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \left[\frac{\partial(G,V)}{\partial(T,P)} \right]_N = \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{P,N} \right] \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$$

Se ține cont de ecuațiile de stare corespunzătoare potențialului Gibbs

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \quad \text{și de relația} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}},$$

rezultă

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V,N} = -S + V \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}} = -S + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (\#)$$

Din relațiile (**) și (#) se obține

$$N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} = -S + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$S = V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Se derivează egalitatea anterioară în raport cu temperatura, menținând parametrii V, N constanți. Rezultă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{V,N} - N \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_{V,N} \Rightarrow$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = VT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{V,N} - TN \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_{V,N}.$$

Se substituie $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$ în relația anterioară.

Prin urmare, se obține egalitatea din enunțul problemei

$$C_V = VT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{V,N} - TN \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_{V,N}.$$

P46. Pentru fluidul neutru cu o singură componentă chimică și cu număr de particule constant, să se deducă următoarele relații:

$$a) dU = C_V \frac{\chi_T}{\alpha_T} dP + \left(\frac{C_P}{\alpha_T} - PV \right) \frac{dV}{V};$$

$$b) dH = \left(C_V \frac{\chi_T}{\alpha_T} + V \right) dP + \frac{C_P}{\alpha_T V} dV.$$

Rezolvare

a) Pentru fluidul neutru cu o singură componentă chimică, din ecuația fundamentală în reprezentarea energiei $U = U(S, V, N)$ și ecuația de stare $P = P(S, V, N)$, prin eliminarea entropiei, se obține ecuația $U = U(P, V, N)$. Deoarece numărul de particule este constant $\Rightarrow U = U(P, V)$.

Se diferențiază ecuația energiei în reprezentarea (P, V)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV$$

și se vor calcula derivatele parțiale din expresia anterioară.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V, \text{ în care } \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S.$$

Se va ține cont de formulele

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

și de relația lui Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

Se obține

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V &= T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = \frac{C_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = -\frac{C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \\ &= \frac{VC_V \chi_T}{V \alpha_T} = \frac{C_V \chi_T}{\alpha_T} \end{aligned}$$

După un algoritm asemănător se calculează și derivata

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P &= \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, P)} = \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \frac{\partial(U, P)}{\partial(V, S)} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P &= \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \right] = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = -P - T \left(-\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -P - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = -P - \frac{C_P}{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = -P + \frac{C_P}{V\alpha_T}$$

Se introduc expresiile derivatelor parțiale în formula variației energiei interne și rezultă

$$dU = C_V \frac{\chi_T}{\alpha_T} dP + \left(\frac{C_P}{\alpha_T} - PV\right) \frac{dV}{V}.$$

b) Pentru a demonstra a doua relație, se consideră ecuația entalpiei fluidului neutru $H = H(P, V)$.

Prin diferențiere se obține

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P dV$$

Se vor calcula derivatele parțiale din relația anterioară.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V &= \frac{\partial(H, V)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(H, V)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \frac{\partial(H, V)}{\partial(P, S)} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \right] = \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = V - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = V + T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = V + \frac{T \frac{C_V}{T}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \\
 &= V - \frac{C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = V \cdot C_V \frac{1}{V \alpha_T} V \cdot \chi_T = V + \frac{C_V \chi_T}{\alpha_T} \\
 \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P &= \frac{\partial(H, P)}{\partial(V, P)} = \frac{\partial(H, P)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \\
 \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T} = -\frac{C_P}{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_P}{V \alpha_T}
 \end{aligned}$$

Se obține relația din enunțul problemei

$$dH = \left(V + \frac{C_V \chi_T}{\alpha_T} \right) dP + \frac{C_P}{V \alpha_T} dV .$$

P47. Se consideră un fluid neutru cu o singură componentă chimică, caracterizat printr-un număr de particule constant. Să se determine variația entropiei fluidului pe parcursul unui proces cvasistatic infinitesimal, în variabilele termodinamice (P, V) , (P, T) , (V, T) .

Rezolvare

a) Cazul variabilelor (P, V)

Se diferențiază ecuația $S = S(P, V)$. Rezultă

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV.$$

Se calculează derivatele parțiale din expresia mărimii dS .

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} = \frac{\frac{C_V}{T}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = - \frac{C_V}{T} \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \\ &= - \frac{C_V}{T} \cdot \frac{(-1) \cdot V \chi_T}{V \alpha_T} = \frac{C_V}{T} \frac{\chi_T}{\alpha_T} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T} = - \frac{\frac{C_P}{T}}{- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{C_P}{TV \alpha_T}$$

S-au folosit: relațiile lui Maxwell de tipul

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

formulele capacităților calorice și ale compresibilităților

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Se obține

$$dS = \frac{C_V}{T} \frac{\chi_T}{\alpha_T} dP + \frac{C_P}{TV \alpha_T} dV.$$

b) Cazul variabilelor (P, T)

Se diferențiază ecuația entropiei $S = S(P, T)$. Rezultă

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT.$$

Se calculează derivatele parțiale din relația anterioară,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Rezultă

$$dS = -V\alpha_T dP + C_P \frac{dT}{T}$$

c) Cazul variabilelor (V, T)

Prin diferențierea ecuației $S = S(V, T)$, rezultă

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{V\alpha_T}{-V\chi_T} = \frac{\alpha_T}{\chi_T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}.$$

Se obține

$$dS = \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV + C_V \frac{dT}{T}.$$

P48. În contextul problemei precedente, să se determine căldura schimbată de sistemul termodinamic cu mediul exterior, pentru gazul ideal monoatomic și pentru radiația termică.

Rezolvare

1) Gazul ideal

Din ecuația de stare

$$PV = NRT \Rightarrow V = \frac{NRT}{P}$$

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{NR}{P} = \frac{1}{T}$$

$$C_V = \frac{3}{2} NR, \quad C_P = \frac{5}{2} NR$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{NRT}{P^2} = \frac{1}{P}$$

a) Cazul variabilelor (P, V)

$$\begin{aligned} Q_1 &= T \Delta S_1 = \int_{P_i}^{P_f} \frac{C_V}{T} \frac{\chi_T}{\alpha_T} T dP + \int_{V_i}^{V_f} \frac{C_P}{TV \alpha_T} T dV = \\ &= \int_{P_i}^{P_f} \frac{3}{2} NR \frac{1}{P} T dP + \int_{V_i}^{V_f} \frac{5}{2} NR \frac{T}{V} dV = \frac{3}{2} \int_{P_i}^{P_f} V dP + \frac{5}{2} \int_{V_i}^{V_f} P dV \end{aligned}$$

$$Q_1 = \frac{3}{2} \int_{P_i}^{P_f} V dP + \frac{5}{2} \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

b) Cazul variabilelor (P, T)

$$Q_2 = T \Delta S_2 = - \int_{P_i}^{P_f} V \alpha_T T dP + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} T dT$$

$$Q_2 = - \int_{P_i}^{P_f} V \frac{1}{T} T dP + \int_{T_i}^{T_f} \frac{5}{2} NR dT$$

c) Cazul variabilelor (V, T)

$$Q_3 = T\Delta S_3 = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\alpha_T}{\chi_T} T dV + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} T dT =$$

$$Q_3 = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P}{T} T dV + \int_{T_i}^{T_f} \frac{3}{2} NR dT .$$

2) Radiația termică

Ecuatiile de stare ale radiației termice de echilibru sunt:

$$\begin{cases} U = aT^4 \\ 3PV = aT^4 \Rightarrow V = \frac{aT^4}{3P}; \quad P = \frac{aT^4}{3V} \end{cases}$$

în care $a = ct. > 0$.

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{3P}{aT^4} \frac{4aT^3}{3P} = \frac{4}{T}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{3P}{aT^4} \frac{aT^4}{3P^2} = \frac{1}{P}$$

$$\left. \begin{aligned} C_V &= 4aT^3 \\ C_P &= \frac{28}{3} aT^3 \end{aligned} \right\} \text{se cunosc din alta problema}$$

a) Cazul variabilelor (P, V)

$$\begin{aligned} Q_1 = T\Delta S_1 &= \int_{P_i}^{P_f} \frac{C_V}{T} \frac{\chi_T}{\alpha_T} T dP + \int_{V_i}^{V_f} \frac{C_P}{TV\alpha_T} T dV = \\ &= \int_{P_i}^{P_f} 4aT^3 \frac{1}{P} \frac{T}{4} dP + \int_{V_i}^{V_f} \frac{T}{4} \frac{28}{3} aT^3 \frac{dVT}{V} V \end{aligned}$$

$$Q_1 = 3 \int_{P_i}^{P_f} V dP + 7 \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

b) Cazul variabilelor (P, T)

$$Q_2 = T\Delta S_2 = - \int_{P_i}^{P_f} V \alpha_T T dP + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} T dT$$

$$Q_2 = - \int_{P_i}^{P_f} V \frac{4}{T} T dP + \int_{T_i}^{T_f} \frac{28}{3} a T^3 dT = -4 \int_{P_i}^{P_f} V dP + \frac{28}{3} \int_{T_i}^{T_f} a T^3 dT$$

$$Q_2 = -4 \int_{P_i}^{P_f} V dP + \frac{7}{3} a (T_f^4 - T_i^4).$$

c) Cazul variabilelor (T, V)

$$Q_3 = T\Delta S_3 = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\alpha_T}{\chi_T} T dV + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} T dT = \int_{V_i}^{V_f} \frac{4}{T} P T dV + \int_{T_i}^{T_f} 4a T^3 dT =$$

$$= 4 \int_{V_i}^{V_f} \frac{a T^4}{3V} dV + 4a \int_{T_i}^{T_f} T^3 dT$$

$$Q_3 = \frac{4a}{3} \int_{V_i}^{V_f} T^4 \frac{dV}{V} + a (T_f^4 - T_i^4)$$

P49. Se cunosc ecuațiile de stare ale radiației termice de echilibru

$U = aT^4$, $3PV = aT^4$, $a > 0$. Să se determine:

- capacitatea calorică la volum constant;
- capacitatea calorică la presiune constantă;
- potențialul chimic;
- entropia;
- energia internă ca funcție de entropie și volum;
- energia liberă;
- entalpia;
- potențialul Gibbs;

Rezolvare

a) Capacitatea calorică la volum constant este

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4aT^3 \Rightarrow \boxed{C_V = 4aT^3}.$$

b) Capacitatea calorică la presiune constantă se calculează astfel

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U[P]}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P,$$

în care $U[P]$ = transformata Legendre a energiei interne în raport cu presiunea = H = entalpia.

Entalpia se definește prin relația $H = U + PV = U$.

Rezultă

$$H = U + PV = U + \frac{aT^4}{3} = U + \frac{U}{3} = \frac{4U}{3}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{4}{3} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \frac{4}{3} 4aT^3 = \frac{16}{3} aT^3$$

Sau, o altă metodă de calcul

$$C_P = \left. \frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial(PV)}{\partial T} \right|_P = 4aT^3 + \frac{4}{3} aT^3 = \frac{16}{3} aT^3$$

$$\boxed{C_P = \frac{16}{3} aT^3}$$

c) Potențialul chimic se determină din relația

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N} = \frac{\partial(aT^4)}{\partial N} = 0 \Rightarrow \boxed{\mu = 0}$$

d) Ecuația lui Euler energetică, în cazul fluidului neutru cu o singură componentă chimică, este

$$U = TS - PV + \mu N = TS - PV \Rightarrow$$

$$S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} = aT^3 + \frac{aT^3}{3} = \frac{4}{3}aT^3 \Rightarrow \boxed{S = \frac{4}{3}aT^3}$$

e) Din formula entropiei rezultă pentru temperatură relația

$$T = \left(\frac{3}{4}aS\right)^{1/3} \text{ și prin substituție în ecuația lui Euler, se obține}$$

$$\begin{aligned} U = U(S, V) \Rightarrow U = TS - PV &= \left(\frac{3}{4}aS\right)^{1/3} S + \frac{a}{3} \left(\frac{3}{4}aS\right)^{4/3} = \\ &= S^{4/3} \left[\left(\frac{3}{4}a\right)^{1/3} - 3^{1/3} \frac{a^{7/3}}{4^{4/3}} \right] = \left(\frac{3}{4}a\right)^{1/3} \left(1 - \frac{a^2}{4}\right) S^{4/3} \end{aligned}$$

$$\boxed{U = U(S) = \left(\frac{3}{4}a\right)^{1/3} \left(1 - \frac{a^2}{4}\right) S^{4/3}}.$$

f) Energia liberă este poențialul termodinamic definit ca transformata Legendre a energiei interne în raport cu temperatura

$$F = U[T] = U - TS \Rightarrow$$

$$F = TS - PV - TS = -PV = -\frac{aT^4}{3} \Rightarrow \boxed{F = -\frac{aT^4}{3}}.$$

f) Entalpia a fost determinată anterior și are formula

$$H = U + PV = U + \frac{aT^4}{3} = U + \frac{U}{3} = \frac{4U}{3} = \frac{4}{3}aT^4 \Rightarrow$$

$$\boxed{H = \frac{4}{3}aT^4}.$$

g) Potențialul Gibbs este definit ca transformata Legendre a energiei interne în raport cu temperatura T și parametrul intensiv $-P$, prin relația

$G = U[T, -P] = U - TS + PV = \mu N$, în cazul fluidului neutru cu o singură componentă chimică.

Deoarece $\mu = 0 \Rightarrow \boxed{G = 0}$.

P50. În figurile de mai jos este reprezentat ciclul Carnot (format din 2 izoterme și 2 adiabate) atât în planul (T, S) , cât și în planul (P, V) . Să se calculeze randamentul ciclului în cele două situații.

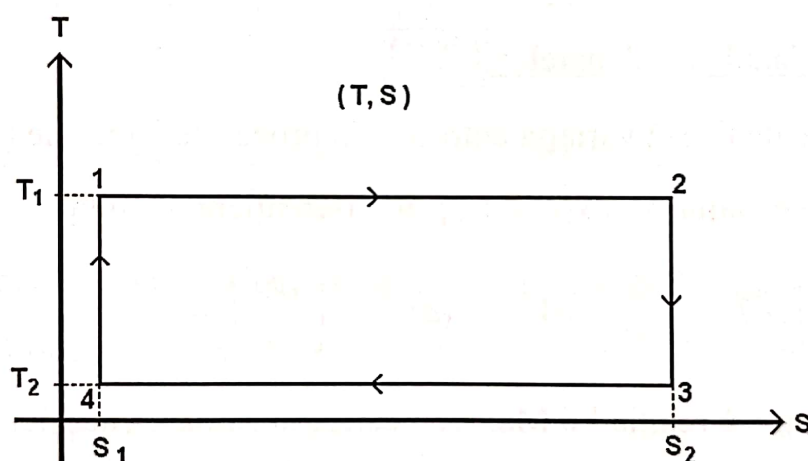


Fig. 4

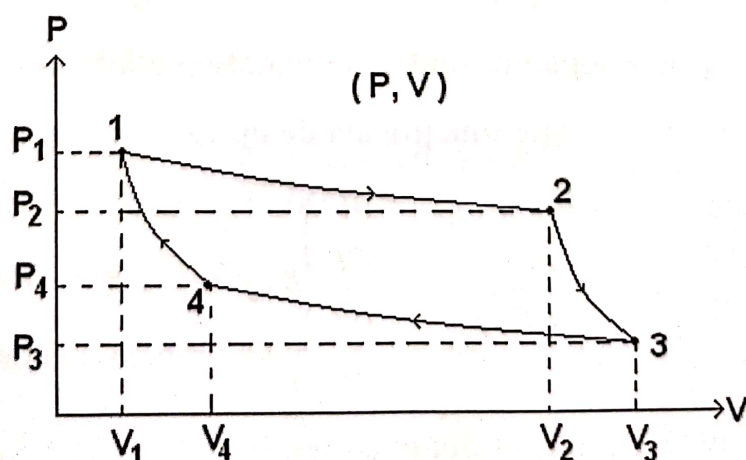


Fig. 5

Rezolvare

a) Cazul coordonatelor (T, S)

În conformitate cu reprezentarea din figura 4, rezultă relațiile:

$$Q_{12} = T_1(S_2 - S_1) > 0$$

$$Q_{34} = T_2(S_1 - S_2) < 0.$$

Prin substituție, rezultă formula randamentului ciclului Carnot

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}.$$

b) Cazul coordonatelor (P, V)

Se calculează variația entropiei în procesele izoterme ($T = ct.$).

Din ecuația $S = S(P, V)$, prin diferențiere, rezultă

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow (dS)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Se aplică relația lui Maxwell corespunzătoare energiei libere

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

formula care exprimă legătura dintre derivatele parțiale ale unor mărimi X, Y, Z legate printr-o relație funcțională de tip funcție implicită

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T},$$

relația de definiție a compresibilității izoterme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

și formula coeficientului de dilatare termică

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Se obține

$$(dS)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} dV = \left(\frac{\alpha_T}{\chi_T} \right) dV \Rightarrow$$

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV \Rightarrow \Delta S_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV, \Delta S_{34} = \int_{V_3}^{V_4} \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV.$$

Căldura schimbată de sistemul termodinamic cu mediul exterior pe parcursul fiecărei izoterme rezultă din

$$\delta Q = T dS \Rightarrow Q = \int_{V_i}^{V_f} T dS = \int_{V_i}^{V_f} T \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV$$

Variația energiei interne pe parcursul proceselor infinitezimale se calculează conform relațiilor:

$$(dU)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - P \right] dV = \left(T \frac{\alpha_T}{\chi_T} - P \right) dV, \text{ la } T = ct.;$$

$$(dU)_S = -P dV = \delta L, \text{ la } S = ct.$$

Variația de energie interne pe întregul ciclu Carnot este

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} (\alpha_T T / \chi_T - P) dV - \int_{V_2}^{V_3} P dV + \int_{V_3}^{V_4} (\alpha_T T / \chi_T - P) dV - \int_{V_4}^{V_1} P dV = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \eta = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2 |\Delta S_{34}|}{T_1 \Delta S_{12}} \\ \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0 \Rightarrow \Delta S_{34} = -\Delta S_{12} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}} .$$

P51. Să se calculeze randamentul ciclului format din două izoterme și două izocore, reprezentat în figura 6, pentru un fluid neutru cu o singură componentă. Să se particularizeze pentru gazul ideal monoatomic.

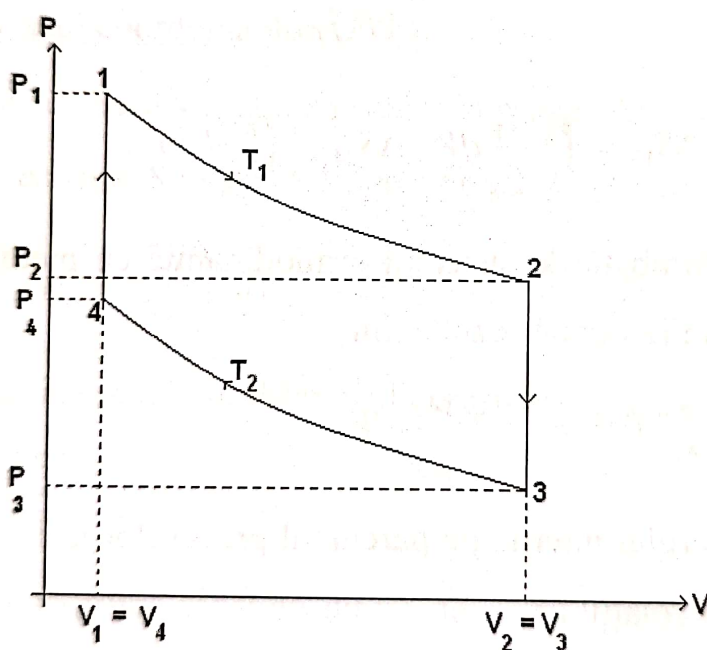


Fig.6

Rezolvare

În figura 6 curbele trasate au următoarea semnificație:

$$\left. \begin{aligned} 1 \rightarrow 2 \\ 3 \rightarrow 4 \end{aligned} \right\} \text{izoterme } (T = ct.) \quad \text{și} \quad \left. \begin{aligned} 2 \rightarrow 3 \\ 4 \rightarrow 1 \end{aligned} \right\} \text{izocore } (V = ct.).$$

Randamentul ciclului se determină cu ajutorul formulei

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{cedat}|}{Q_{primit}}, \text{ în care } Q_{cedat} < 0, Q_{primit} > 0 \text{ și } Q = \int_i^f \delta Q = \int_i^f T dS.$$

Pe parcursul unei transformări izoterme infinitezimale, ținând cont de relația lui Maxwell corespunzătoare energiei libere

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \text{ se obține}$$

$$S = S(T, V) \Rightarrow (dS)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV.$$

Se aplică formula care exprimă legătura dintre derivatele parțiale ale unor mărimi X, Y, Z legate printr-o relație funcțională de tip funcție implicită

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T},$$

relația de definiție a compresibilității izoterme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

și formula coeficientului de dilatare termică

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Rezultă

$$(dS)_T = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} dV = \frac{V\alpha_T}{V\chi_T} dV = \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV.$$

Dacă se particularizează pentru transformarea izotermă $1 \rightarrow 2$, rezultă

$$(dS)_{T1 \rightarrow 2} = \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV, \text{ în care } dV > 0.$$

Dar pentru fluide, în cele mai multe cazuri, se cunoaște că

$$\begin{cases} \alpha_T > 0 \\ \chi_T > 0 \end{cases} \Rightarrow (dS)_{T1 \rightarrow 2} > 0.$$

$$\text{Deoarece } Q_{12} = \int_{S_1}^{S_2} T_1 dS \Rightarrow Q_{12} = \int_{V_1}^{V_2} T_1 \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV > 0. \text{ Prin urmare,}$$

conform convenției de semn, Q_{12} = căldură primită de fluid de la mediul exterior.

$$\text{Analog, se justifică } Q_{34} = \int_{V_2}^{V_3} T_2 \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV < 0 = \text{căldură cedată de}$$

fluid mediului exterior.

Pe parcursul unei transformări izocore infinitezimale se calculează variația de entropie, prin diferențierea ecuației $S = S(P, V)$.

Se obține expresia matematică

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP, \text{ în care } dV = 0.$$

Se aplică relațiile lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

formula care exprimă legătura dintre derivatele parțiale ale unor mărimi X, Y, Z legate printr-o relație funcțională de tip funcție implicită

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T},$$

formulele pentru capacitatea calorică la volum constant, coeficientul de dilatare termică și relația de definiție a compresibilității izoterme

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \alpha_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Rezultă

$$\begin{aligned} (dS)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V} dP = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} dP = +\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} dP = \\ &= \frac{C_V}{T} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dP = -\frac{C_V}{T} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dP = \frac{C_V}{T} \cdot \frac{V\chi_T}{V\alpha_T} dP = \frac{C_V\chi_T}{T\alpha_T} dP \\ \Rightarrow (dS)_V &= \frac{C_V\chi_T}{T\alpha_T} > 0, \text{ deoarece întotdeauna } C_V > 0. \end{aligned}$$

Dacă se particularizează pentru transformarea izocoră $2 \rightarrow 3$, deoarece $dP < 0 \Rightarrow (dS)_{V_{2 \rightarrow 3}} < 0$, iar pentru transformarea izocoră $4 \rightarrow 1$, în care $dP > 0 \Rightarrow (dS)_{V_{4 \rightarrow 1}} > 0$.

În concluzie, pentru transformările izocore rezultă

$$Q_{23} = \int_{P_2}^{P_3} \frac{C_V\chi_T}{\alpha_T} dP < 0 \text{ (cedată) și } Q_{41} = \int_{P_4}^{P_1} \frac{C_V\chi_T}{\alpha_T} dP > 0 \text{ (primită).}$$

Legea compensării entropiei este satisfăcută

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV + \int_{P_2}^{P_3} \frac{C_V \chi_T}{T \alpha_T} dP + \int_{V_2}^{V_1} \frac{\alpha_T}{\chi_T} dV + \int_{P_4}^{P_1} \frac{C_V \chi_T}{\alpha_T} dP = 0$$

Pentru un gaz ideal monoatomic, din ecuațiile de stare

$$PV = NRT, U = \frac{3}{2} NRT \Rightarrow$$

$$\alpha_T = \frac{1}{T}; \quad C_V = \frac{3}{2} NR; \quad \chi_T = \frac{1}{P}; \quad C_P = \frac{5}{2} NR.$$

$$Q_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} T dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NRT}{V} dV = NRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$Q_{23} = \int_{P_2}^{P_3} \frac{3}{2} NR \frac{T}{P} dP = \frac{3}{2} V_2 \int_{P_2}^{P_3} dP = \frac{3}{2} V_2 (P_3 - P_2) < 0$$

$$Q_{34} = \int_{V_2}^{V_1} T \frac{P}{T} dV = NRT_2 \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = NRT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} < 0$$

$$Q_{41} = \int_{P_4}^{P_1} \frac{3}{2} NR \frac{T}{P} dP = \frac{3}{2} V_1 \int_{P_4}^{P_1} dP = \frac{3}{2} (P_1 - P_4) > 0$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{cedat}|}{Q_{primit}} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{\frac{3}{2} V_2 (P_2 - P_3) + NRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{\frac{3}{2} V_1 (P_1 - P_4) + NRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \Rightarrow$$

$$V_2 = \frac{NRT_2}{P_2}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{P_3}{P_2} \right)}{\ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{P_4}{P_1} \right)}}.$$

P52. Sub ce presiune va fierbe apa la 95°C ? Căldura latentă de vaporizare a apei este de 539 kcal/kg .

Rezolvare

Se scrie ecuația de echilibru a fazelor

$$\mu^{(g)}(P, T) = \mu^{(\ell)}(P, T)$$

$$d\mu^{(g)} = d\mu^{(\ell)}$$

Din ecuația Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

$$sdT - vdP + d\mu = 0, \quad s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}$$

$$d\mu = -sdT + vdP$$

$$v^{(g)}dP - s^{(g)}dT = v^{(\ell)}dP - s^{(\ell)}dT$$

$$(v^{(g)} - v^{(\ell)})dP = (s^{(g)} - s^{(\ell)})dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(g)} - s^{(\ell)}}{v^{(g)} - v^{(\ell)}} = \frac{\lambda}{T(v^{(g)} - v^{(\ell)})}$$

$$\text{Dar } v^{(g)} \gg v^{(\ell)} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{TV^{(g)}}$$

Pentru un gaz ideal

$$PV = NRT \Rightarrow PV^{(g)} = RT \Rightarrow$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{TV^{(g)}} = \frac{\lambda}{T \frac{RT}{P}} = \frac{\lambda}{RT^2} P$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T^2} \frac{\lambda}{R}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$P = P_0 \exp \left[\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$\text{Dacă } P_0 = 1 \text{ atm}, T_0 = 273 \text{ K}, R \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}, \frac{\lambda}{R} = \frac{539 \cdot 10^3}{18 \cdot 2} \text{ K} \Rightarrow$$

$$P \approx 14.158 \text{ atm}.$$

P53. Să se stabilească condiția de echilibru pentru un sistem care se află în câmp de forțe externe. Să se particularizeze pentru gazul ideal în câmp gravitațional, la temperatură constantă.

Rezolvare

Dacă se notează cu φ energia potențială pe particulă, $\varphi = \frac{W_p}{N}$,

conform ecuației lui Euler, energia internă a sistemului se scrie

$$U = TS - PV + (\mu + \varphi)N,$$

a cărei diferențială este

$$dU = TdS - PdV + (\mu + \varphi)dN.$$

Din relația anterioară se obține diferențiala entropiei

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu + \varphi}{T}dN.$$

Deoarece condițiile de echilibru impun egalitatea parametrilor intensivi entropici pentru toate sistemele aflate în contact, considerând că temperatura și presiunea sunt egale în toate subsistemele, condiția de

echilibru cere ca parametrul intensiv cu privire la schimbul de particule să fie același, adică

$$\varphi^{(1)} + \mu^{(1)} = \varphi^{(2)} + \mu^{(2)}, \text{ sau}$$

$$\varphi + \mu = ct.$$

$$\text{Dar } \left. \begin{array}{l} \mu = \mu(T, P) \\ \varphi = \varphi(x, y, z) \end{array} \right\} \Rightarrow \mu(T, P) + \varphi(x, y, z) = ct.$$

Prin diferențiere, din condiția de echilibru, se obține

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP + d\varphi(x, y, z) = 0$$

Ecuatiile Gibbs – Duhem conduc la

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

$$sdT - vdP + d\mu = 0$$

$$d\mu = -sdT + vdP \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -s \text{ și } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v.$$

Condiția de echilibru se mai scrie sub forma

$$-sdT + vdP + d\varphi(x, y, z) = 0$$

$$\text{Pentru } T = ct. \Rightarrow vdP = -d\varphi.$$

În cazul câmpului gravitațional, energia potențială a unei molecule este $\varphi = m_0gz$, m_0 = masa unei molecule.

Condiția de echilibru devine $vdP = -m_0gdz$

Pentru gazul ideal, din ecuația de stare se obține

$$P = Nk_B T \Rightarrow Pv = k_B T \Rightarrow v = \frac{k_B T}{P},$$

unde N = numărul de molecule de gaz. Dacă se lucrează cu număr de moli, în ecuația de stare apare constanta R în locul constantei lui Boltzmann, k_B .

Condiția de echilibru conduce la relația

$$\frac{k_B T}{P} dP = -m_0 g dz$$

Prin integrare, rezultă

$$\int_{P_0}^P k_B T \frac{dP}{P} = - \int_0^z m_0 g dz$$

$$k_B T \ln \frac{P}{P_0} = -m_0 g z \Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{m_0 g z}{k_B T} \Rightarrow$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{m_0 g z}{T}\right).$$

Dar $k_B = \frac{R}{N_A}$, N_A = numărul lui Avogadro, rezultă

$$-\frac{m_0 g z}{k_B T} = -\frac{m_0 N_A g z}{RT} = -\frac{M g z}{RT}, \text{ deoarece } M = N_A m_0,$$

în care M = masa unui mol de gaz.

Se obține pentru presiunea gazului ideal în stare de echilibru, în câmp gravitațional terestru, relația

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{M g z}{RT}\right)$$

care reprezintă formula barometrică.

P54. Să se găsească concentrația de echilibru a electronilor cvasiliberi ai unui metal, în ipoteza conform căreia aceștia se comportă asemănător moleculelor unui gaz ideal și fiecărui electron cvasiliber îi este necesară o energie minimă de extracție φ (energie minimă pentru a părăsi materialul).

Rezolvare

Ținând cont de ecuația energiei interne a gazului ideal

$$U = gN k_B T, \quad g = \frac{i}{2}, \quad i = \text{numărul gradelor de libertate al moleculelor,}$$

energia totală a gazului de electroni (gaz monoatomic) este

$$U = \frac{3}{2} N k_B T + N\varphi, \quad N = \text{numărul total de electroni.}$$

Energia liberă se definește ca transformata Legendre a energiei în raport cu parametrul termic T , prin relația

$$F = U[T] = U - TS.$$

Se cunoaște ecuația fundamentală entropică pentru un gaz ideal monoatomic

$$S = Ns_0 + N k_B \ln \left[\left(\frac{U}{Nu_0} \right)^{3/2} \frac{V}{Nv_0} \right],$$

$$\text{în care } s_0 = (g+1)k_B - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 = \frac{5}{2}k_B - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 \Rightarrow$$

$$S = N \frac{5}{2} k_B - N \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 + N k_B \ln \left[\left(\frac{U}{Nu_0} \right)^{3/2} \frac{V}{Nv_0} \right].$$

Se substituie expresia entropiei în formula energiei libere. Rezultă

$$F = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{5}{2} N k_B T - NT \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 - NT k_B \ln \left[\left(\frac{U}{N u_0} \right)^{3/2} \frac{V}{N v_0} \right] + N \varphi$$

$$F = -N k_B T - N k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + N \varphi$$

Se impune condiția $\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} &= -k_B T - k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] - \\ &- N k_B T \cdot \frac{\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (-1) \frac{V}{N^2}}{\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N}} + \varphi \\ &- k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \varphi = 0 \Rightarrow \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] = \frac{\varphi}{k_B T} \\ \Rightarrow \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} &= \exp \left(\frac{\varphi}{k_B T} \right) \Rightarrow \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{n} = \exp \left(\frac{\varphi}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{n = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varphi}{k_B T} \right)}, \text{ unde } n = \frac{N}{V}.$$

Formula a fost determinată în contextul unei aproximări destul de mari, iar demonstrația anterioară trebuie privită ca un exercițiu de aplicare a noțiunilor de termodinamică și fizică statistică și nu ca o deducere riguroasă a comportării electronilor cvasiliberi în metale.



Se impune precizarea că electronii din metal se comportă asemănător moleculelor unui gaz ideal, în aproximația clasică, dacă

$$\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{-3/2} \cdot n \ll 1$$

Se cunoaște la metale $n \sim 10^{28}$ și prin urmare, din condiția anterioară, gazul de electroni se comportă clasic dacă $T \sim 25789.52\text{K}$.

P55. Să se calculeze căldura eliberată pe parcursul procesului de polarizare electrică a unității de volum a unui dielectric izotrop liniar, dacă se neglijează variația volumului specific.

Rezolvare

În cazul fenomenului de polarizare electrică a unui dielectric izotrop diferențiala energiei interne specifice, $u = \frac{U}{V}$, este

$$du = Tds + \mu dn + EdP, \text{ în care}$$

$$s = \frac{S}{V}, \quad n = \frac{N}{V}, \quad \vec{\wp} = \frac{d\left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i\right)}{dV} = \text{momentul electric dipolar total al}$$

unității de volum = vectorul polarizare electrică, $\vec{E}$ = intensitatea câmpului electric exterior, N = numărul dipolilor electrici.

Pentru majoritatea dielectricilor izotropi, se cunoaște relația de dependență liniară $\vec{\wp} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$, între polarizarea electrică $\vec{\wp}$ și vectorul intensitate a câmpului electric exterior $\vec{E}$, în care $\chi = \epsilon_r(T) - 1$

reprezintă susceptibilitatea electrică și ϵ_r este permitivitatea electrică relativă.

Este de preferat să utilizăm ca variabile independente ansamblul (T, n, E) , astfel încât, vom apela la transformata Legendre a energiei interne specifice

$$\bar{u} = u - Ts - E\wp,$$

a cărei diferențială este

$$d\bar{u} = -sdT + \mu dn - \wp dE.$$

Ecuatiile de stare asociate potențialului termodinamic $\bar{u}$ sunt:

$$s = s(T, n, E)$$

$$\mu = \mu(T, n, E)$$

$$\wp = \wp(T, n, E).$$

Pe parcursul fenomenului de polarizare electrică dielectricul se încălzește. Căldura degajată se transmite mediului exterior și materialul va reveni la temperatura inițială. Prin urmare, procesul termodinamic poate fi considerat izoterm ($T = ct.$)

Pe parcursul unui proces infinitezimal și cvasistatic de polarizare electrică, cu numărul de dipoli electrici din unitatea de volum constant ($n = ct.$), variația entropiei este

$$(ds)_T = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_E dT + \left(\frac{\partial s}{\partial E} \right)_T dE = \left(\frac{\partial s}{\partial E} \right)_T dE = \left(\frac{\partial \wp}{\partial T} \right)_E dE,$$

în care s-a ținut cont de relațiile lui Maxwell $\left(\frac{\partial s}{\partial E} \right)_T = \left(\frac{\partial \wp}{\partial T} \right)_E$.

$$\text{Din } \begin{cases} \wp = \varepsilon_0 \chi E \\ \chi = \varepsilon_r(T) - 1 \end{cases} \Rightarrow \wp = \varepsilon_0 [\varepsilon_r(T) - 1] E \Rightarrow \left(\frac{\partial \wp}{\partial T} \right)_E = \varepsilon_0 \frac{d\varepsilon_r}{dT} E \Rightarrow$$

$$(ds)_T = \varepsilon_0 \frac{d\varepsilon_r}{dT} E dE .$$

Se calculează cantitatea de căldură degajată de unitatea de volum a dielectricului izotrop pe parcursul fenomenului de polarizare electrică

$$Q = \int \delta Q = \int T ds \Rightarrow$$

$$Q = \int T (ds)_T = \int_0^E T \varepsilon_0 \frac{d\varepsilon_r}{dT} E dE = \frac{1}{2} T \varepsilon_0 \frac{d\varepsilon_r}{dT} E^2 \Rightarrow$$

$$\boxed{Q = \frac{1}{2} T \varepsilon_0 \frac{d\varepsilon_r}{dT} E^2} .$$

În majoritatea cazurilor, dependența de temperatură a constantei dielectrice ε_r se exprimă prin relația

$$\varepsilon_r(T) = 1 + \frac{\text{const.}}{T} = 1 + \frac{A}{T}, \quad A > 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d\varepsilon_r}{dT} = -\frac{A}{T^2} \Rightarrow Q = -\frac{A}{2} \varepsilon_0 \frac{E^2}{T} = -\frac{1}{2} [\varepsilon_r(T) - 1] \varepsilon_0 E^2 \Rightarrow$$

$$Q = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi E \cdot E \Rightarrow \boxed{Q = -\frac{1}{2} \wp \cdot E < 0} .$$

Într-adevăr, dielectricul degajă căldură pe parcursul fenomenului de polarizare electrică.

P56. Să se calculeze diferența dintre capacitatea calorică C_E , la intensitatea câmpului electric exterior constant și capacitatea calorică C_D

la inducția electrică constantă, pentru un dielectric omogen și izotrop, introdus într-un câmp electric, volumul fiind în ambele cazuri constant.

Rezolvare

C_E reprezintă capacitatea calorică a unui dielectric introdus între armăturile unui condensator, la conectarea acestuia la o sursă cu tensiune electromotoare constantă.

C_D reprezintă capacitatea calorică a unui dielectric aflat între armăturile unui condensator, când acestea sunt deconectate de la sursă și sarcinile electrice de pe armături sunt constante.

Dacă volumul se presupune constant, diferențiala energiei specifice $u = \frac{U}{V}$ se scrie sub forma

$$du = Tds + \mu dn + EdD,$$

unde $s = \frac{S}{V}$, $n = \frac{N}{V}$, $E =$ intensitatea câmpului electric exterior,

$D =$ inducția electrică, $\mu =$ potențialul chimic.

Pentru majoritatea dielectricilor omogeni și izotropi se cunoaște relația de dependență liniară $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$, între $\vec{D}$ și $\vec{E}$, în care permitivitatea electrică relativă $\epsilon_r = \epsilon_r(T)$ este o mărime scalară.

În cazul de față este de preferat să utilizăm ca variabile independente ansamblul (T, n, E) . Prin urmare, vom apela la transformata Legendre a energiei interne specifice

$$\bar{u} = u - Ts - ED$$

a cărei diferențială este

$$d\bar{u} = -s dT + \mu dn - D dE.$$

Observăm că entropia este o funcție de variabilele (T, n, E) și deci putem scrie, conform teoriei generale, relațiile

$$C_E = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_E, \quad C_D = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_D.$$

Se aplică metoda transformărilor jacobiene, formulele celor două capacități calorice și relația lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial D} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D.$$

Se obține

$$\begin{aligned} C_E &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_E = T \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, E)} = T \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, D)} \cdot \frac{\partial(T, D)}{\partial(T, E)} = \\ &= T \left(\frac{\partial D}{\partial E} \right)_T \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, D)} = T \left(\frac{\partial D}{\partial E} \right)_T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_D \left(\frac{\partial E}{\partial D} \right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial D} \right)_T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \right] = \\ &= T \left(\frac{\partial D}{\partial E} \right)_T \left[\frac{C_D}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial D} \right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial D} \right)_T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \right] = C_D - T \left(\frac{\partial D}{\partial E} \right)_T \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \right]^2 = \\ &= C_D - T \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_D}{\left(\frac{\partial T}{\partial D} \right)_E} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \right]^2 = C_D - T \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D = \\ &= C_D + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E \frac{\left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E}{\left(\frac{\partial D}{\partial E} \right)_T} = C_D + T \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E^2 \left(\frac{\partial D}{\partial E} \right)_T^{-1}. \end{aligned}$$

$$\text{Din relațiile } \left. \begin{array}{l} D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \\ \varepsilon_r = \varepsilon_r(T) \end{array} \right\} \Rightarrow C_E - C_D = T \left[\varepsilon_0 E \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_E \right]^2 \frac{1}{\varepsilon_0 E} \Rightarrow$$

$$\boxed{C_E - C_D = \frac{T}{\varepsilon_r} \varepsilon_0 \left(\frac{d\varepsilon_r}{dT} \right)^2 E^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_E - C_D > 0 \Rightarrow C_E > C_D.$$

P57. Se consideră un sistem termodinamic cu proprietăți magnetice, caracterizat prin ecuația fundamentală energetică $U = U(T)$.

Să se demonstreze că magnetizarea $M = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial H}$ este o funcție numai de raportul dintre intensitatea câmpului magnetic exterior și temperatură,

$$M = f\left(\frac{H}{T}\right).$$

Rezolvare

Prin definiție, energia liberă este transformata Legendre a energiei interne în raport cu temperatura. Formula energiei libere este

$$F = U[T] = U - TS.$$

Prin diferențierea relației anterioare și ținând cont de diferențiala energiei interne se obține

$$\left. \begin{array}{l} dF = dU - TdS - SdT \\ dU = TdS + \sum_{i=1}^r P_i dX_i \end{array} \right\} \Rightarrow dF = -SdT + \sum_{i=1}^r P_i dX_i.$$

Deoarece proprietățile magnetice ale sistemului termodinamic sunt descrise prin mărimea numită magnetizare, M , definită ca momentul magnetic total al unității de volum, în cazul de față vom lucra cu energia liberă specifică $f = \frac{F}{V}$ și entropia specifică $s = \frac{S}{V}$. Dacă numărul de particule (de monopoli magnetici) din unitatea de volum se consideră constant, $n = \frac{N}{V} = ct. \Rightarrow dn = 0$. Prin urmare, rezultă relația

$$df = -sdT + \mu_0 HdM, \text{ în care}$$

H = intensitatea câmpului magnetic exterior = parametru intensiv,

M = magnetizarea = parametru extensiv,

μ_0 = permeabilitatea magnetică a vidului.

Relațiile lui Maxwell aplicate lui f ne conduc la ecuațiile:

$$\frac{\partial X_i}{\partial X_j} = -\frac{\partial P_j}{\partial P_i} \Rightarrow \left(\frac{\partial(\mu_0 H)}{\partial T} \right)_M = -\left(\frac{\partial s}{\partial M} \right)_T,$$

sau, sub forma

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial s}{\partial M} \right)_T = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial s}{\partial M} \right)_u, \text{ deoarece } u = u(T).$$

Se scrie diferențiala entropiei specifice

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{\mu_0 H}{T} dM \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial M} \right)_u = -\frac{\mu_0 H}{T}$$

Se obține

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial s}{\partial M} \right)_u = \frac{1}{\mu_0} \mu_0 \frac{H}{T} = \frac{H}{T}.$$

Prin urmare, rezultă

$$\left. \begin{aligned} \frac{H}{T} &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M &= - \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H T + \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T H = 0 \quad (*)$$

Diferențiala magnetizării este

$$dM(T, H) = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH \quad (**)$$

$$\text{Din } (*) \text{ și } (**) \Rightarrow \boxed{M = f\left(\frac{H}{T}\right)}.$$

Capitolul 2

FIZICĂ STATISTICĂ

P1. Se consideră formularea axiomatică (abordarea axiomatică) a probabilităților, care constă în presupunerea că pentru fiecare eveniment A este definită probabilitatea sa $p(A)$, caracterizată prin proprietățile

$$\begin{cases} I & p(A) \geq 0 \\ II & p(U) = 1 \\ III & p(A_1 + A_2) = p(A_1) + p(A_2) \text{ pentru } A_1 \cdot A_2 = V. \end{cases}$$

Să se demonstreze că din axiomele enumerate rezultă afirmațiile:

$$1) p(V) = 0$$

$$2) p(\bar{A}) = 1 - p(A)$$

$$3) 0 \leq p(A) \leq 1$$

$$4) A \subset B \Rightarrow p(A) \leq p(B)$$

$$5) p(A + B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$$

$$6) p(A_1 + \dots + A_n) = p(A_1) + \dots + p(A_n), \text{ dacă } A_i A_j = V \text{ pentru } \forall i \neq j$$

Rezolvare

$$1) \underline{p(V) = 0}$$

Fie evenimentele U și V , $U \cdot V = V \Rightarrow p(U + V) = p(U) + p(V)$.

Dar $U + V = U \Rightarrow$

$$\Rightarrow p(U) = p(U) + p(V) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p(V) = 0.$$

$$2) \underline{p(\bar{A}) = 1 - p(A)}$$

Din definiția evenimentului opus $\bar{A}$ asociat evenimentului A , rezultă $A + \bar{A} = U \wedge A \cdot \bar{A} = V$.

$$\text{Din axioma III} \Rightarrow p(A + \bar{A}) = p(A) + p(\bar{A}) \Rightarrow p(U) = p(A) + p(\bar{A}).$$

$$\text{Din axioma II, deoarece } p(U) = 1 \Rightarrow 1 = p(A) + p(\bar{A}) \Rightarrow p(\bar{A}) = 1 - p(A).$$

$$3) \underline{0 \leq p(A) \leq 1}$$

$$\text{Din axioma I} \Rightarrow p(A) \geq 0, \text{ iar din 2) } \Rightarrow p(A) = 1 - p(\bar{A}) \leq 1 \text{ deoarece } p(\bar{A}) \geq 0$$

$$4) \underline{A \subset B \Rightarrow p(A) \leq p(B)}$$

$A \subset B$ înseamnă următoarele: realizarea lui A implică realizarea lui B , sau altfel spus, dacă se realizează A , automat se realizează și B .

$A - B$ reprezintă evenimentul ce constă în realizarea lui A și nerealizarea lui B . În cazul de față, $A - B$ nu e posibil, deoarece în ipoteza $A \subset B$, realizarea lui A , atrage după sine realizarea lui B .

$B - A$ reprezintă evenimentul ce constă în realizarea lui A și nerealizarea lui B . Acest eveniment este posibil, deoarece $A \subset B$ și nu $B \subseteq A$.

Se impune observația că $(B - A) \cup A = B$, în ipoteza că $A \subset B$, deoarece

$$\underbrace{(B - A)}_{\substack{\text{realizarea lui } B \text{ și} \\ \text{nerealizarea lui } A}} \cup \underbrace{A}_{\substack{\text{realizarea lui } A \text{ care în ipoteza } A \subset B \\ \text{atrage după sine realizarea lui } B}}.$$

$$\text{Rezultă } (B - A) \cap A = V.$$

Se aplică axioma III, conform căreia

$$p(A_1 + A_2) = p(A_1) + p(A_2) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p[(B - A) + A] = p(B - A) + p(A).$$

$$\left. \begin{array}{l} p(B) = p(B - A) + p(A) \\ \text{Conform axiomei I } p(B - A) \geq 0 \end{array} \right\} \Rightarrow p(B) \geq p(A).$$

5) $p(A + B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$, cu A, B evenimente oarecare.

Fie A, B două evenimente astfel încât să existe $B - A$. În caz contrar, se va opera cu $A - B$ în mod analog. Separat se tratează cazul $A = B$.

Prin $B - A$ se înțelege evenimentul ce constă în realizarea lui B și nerealizarea lui A . Rezultă

$$\underbrace{(B - A)}_{\substack{\text{(se realizează } B \text{ dar} \\ \text{nu se realizează } A)}} + \underbrace{A}_{\text{(se realizează } A)}} = \underbrace{A + B}_{\text{se realizează fie } A, \text{ fie } B}$$

$$(B - A) \cap A = \emptyset.$$

Conform axiomei III $p(A + B) = p(A) + p(B - A)$ (*)

$$\underbrace{(B - A)}_{\substack{\text{(realizarea lui } B \text{ și} \\ \text{nerealizarea lui } A)}} \text{ sau } \underbrace{A \cap B}_{\text{(realizarea lui } A \text{ și a lui } B)}} = B$$

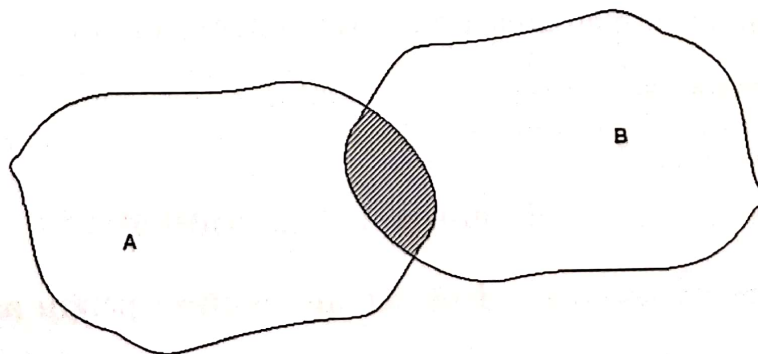


Fig. 1. Schemă intuitivă

$$(B - A) \cdot (A \cap B) = V.$$

Conform axiomei III rezultă

$$p(B) = p[(B - A) + A \cap B] = p(B - A) + p(A \cap B)$$

$$p(B - A) = p(B) - p(A \cap B) \quad (**)$$

$$\text{Din relațiile (*) și (**) } \Rightarrow p(A + B) = p(A) + p(B) = p(A \cap B)$$

Dacă $A = B \Rightarrow A + B = A$ și prin urmare, relația 5) de demonstrat devine de forma $A \cap B = A$, $p(A) = p(A) + p(A) - p(A)$, ceea ce conduce la identitatea $p(A) = p(A)$.

$$6) \quad \underline{p(A_1 + A_2 + \dots + A_n) = p(A_1) + \dots + p(A_n)}, \quad \underline{A_i \cdot A_j = V \quad (\forall) i \neq j, i, j = \overline{1, n}}.$$

$$\text{Fie } A_2 + \dots + A_n = A$$

$$A \cap A_1 = V \text{ deoarece } A_i \cdot A_j = V \quad (\forall) i \neq j, i, j = \overline{1, n}.$$

$$\text{Conform axiomei III } \Rightarrow p(A + A_1) = p(A) + p(A_1).$$

Procedând astfel din aproape în aproape, după un număr finit de pași $\Rightarrow$

$$\Rightarrow p(A_1 + A_2 + \dots + A_n) = p(A_1) + \dots + p(A_n),$$

$$\text{dacă } A_i A_j = V, (\forall) i \neq j, i, j = \overline{1, n}.$$

Se impune următoarea precizare: schema intuitivă din figura 1 trebuie acceptată sub rezerva că analogia cu mulțimile nu este întotdeauna corectă.

P2. Să se conceapă o demonstrație intuitivă pentru relația dintre probabilități $p(AB) = p(A) \cdot p(B/A) = p(B) \cdot p(A/B)$, unde $p(B/A)$

reprezintă probabilitatea de realizare a lui B cu condiția ca înainte să se fi realizat evenimentul A .

Rezolvare

Se impun următoarele observații:

- $A \subset B$ presupune că realizarea evenimentului A atrage după sine realizarea evenimentului B . Nu este vorba de o succedare în timp a două evenimente, ci de o simultaneitate, în sensul că evenimentul B este un eveniment compus, unul din cazurile favorabile ale lui B fiind A .
- $A \subset B$ se explică după cum urmează. Dacă s-a realizat A , s-a realizat și B . Dar dacă s-a realizat B , aceasta nu înseamnă neapărat că s-a realizat și A .
- A/B presupune realizarea evenimentului A , cu condiția ca să se fi realizat evenimentul B .

Dacă $p(A/B) = p(A) \Rightarrow$ cele două evenimente sunt independente, în sensul că realizarea lui A nu este influențată cu nimic de realizarea sau nerealizarea lui B .

Fie un fenomen, în care rezultatul, de fiecare dată, este un eveniment cu două caracteristici: E_{ij} . Se realizează experiența de N ori. Se constată următoarele: caracteristica „ i ” a apărut de N_i ori, indiferent dacă caracteristica „ j ” a apărut sau nu. Se notează cu N_{ij} = numărul de apariții simultane ale evenimentelor i și j , ($N_i \geq N_{ij}$).

Fie frecvența relativă de apariție atât a caracteristicii "i" cât și a caracteristicii "j"

$$\nu_{ij} = \frac{N_{ij}}{N} = \frac{N_{ij}}{N_i} \frac{N_i}{N} = \nu_{j/i} \cdot \nu_i, \quad \text{unde}$$

$$\nu_{j/i} = \frac{N_{ij}}{N_i} = \text{frecvența relativă de apariție a lui „j” și } \nu_i = \frac{N_i}{N}.$$

$$\left. \begin{array}{l} \nu_{ij} = \nu_{j/i} \cdot \nu_i \\ E_{ij} : i \rightarrow A \\ j \rightarrow B \end{array} \right\} \Rightarrow p(AB) = p(A) \cdot p(B/A).$$

P3. Să se demonstreze valabilitatea următoarelor operații cu valoarea medie a variabilelor aleatoare:

1) dacă $c =$ variabila aleatoare constantă, $\bar{c} = c$;

2) dacă $c =$ variabila aleatoare constantă, $\overline{c \cdot \zeta} = c \cdot \bar{\zeta}$;

3) dacă a, b sunt constante și X, Y variabile aleatoare,

$$\overline{aX + bY} = a\bar{X} + b\bar{Y};$$

4) dacă X, Y variabile aleatoare, în cazul general $\overline{XY} \neq \bar{X} \cdot \bar{Y}$

și dacă X și Y sunt variabile aleatoare independente, $\overline{X \cdot Y} = \bar{X} \cdot \bar{Y}$.

Rezolvare

$$1) \underline{\bar{c} = c}$$

$$\bar{c} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot p_i = \sum_{i=1}^n c p_i = c \sum_{i=1}^n p_i = c \cdot 1 = c.$$

$$2) \underline{\overline{c\zeta} = c \cdot \overline{\zeta}}$$

$$\overline{c\zeta} = \sum_{i=1}^n c\zeta_i p_i = c \sum_{i=1}^n \zeta_i p_i = c \cdot \overline{\zeta}.$$

$$3) \underline{\overline{ax + by} = a\overline{x} + b\overline{y}} \text{ cu } a, b \text{ constante, } x, y \text{ variabile aleatoare.}$$

Pentru a demonstra această proprietate, vom defini mai întâi operația de adunare a două variabile aleatoare.

Orice variabilă aleatoare este definită ca o funcție de evenimente și oricărui eveniment îi corespunde o probabilitate de realizare. Prin urmare, oricărei variabile aleatoare îi putem asocia o reprezentare convențională numită tablou, care exprimă distribuția acelei variabile.

$X: \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_n \\ p_1 & p_2 & \dots & p_n \end{pmatrix}$, adică evenimentului A_i îi corespunde x_i , iar probabilitatea de realizare a lui A_i este p_i .

$$Y: \begin{pmatrix} y_1 & y_2 & \dots & y_m \\ q_1 & q_2 & \dots & q_m \end{pmatrix} \quad \text{cu} \quad \begin{matrix} \sum_{i=1}^n p_i = 1 \\ \sum_{j=1}^m q_j = 1 \end{matrix}.$$

Definim suma celor două variabile aleatoare variabila aleatoare reprezentată prin tabloul de mai jos

$$X + Y = \begin{pmatrix} x_i + y_j \\ p_{ij} \end{pmatrix}, \text{ unde } i = \overline{1, n} \text{ și } j = \overline{1, m}.$$

Din definiția mediei pentru o variabilă aleatoare, rezultă

$$\overline{X + Y} = \sum_{i,j} (x_i + y_j) p_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_i p_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m y_j p_{ij} =$$

$$= \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^m p_{ij} + \sum_{j=1}^m y_j \sum_{i=1}^n p_{ij} = \sum_{i=1}^n x_i p_i + \sum_{j=1}^m y_j q_j \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \overline{X+Y} = \overline{X} + \overline{Y}$$

Să revenim, mai explicit, asupra explicării relațiilor

$$\sum_{j=1}^m p_{ij} = p_i \wedge \sum_{i=1}^n p_{ij} = q_j.$$

$p_{ij} = P(X = x_i \wedge Y = y_j)$ = probabilitatea ca X să ia valoarea x_i și Y să ia valoarea y_j = probabilitatea ca să aibă loc evenimentul A_i și evenimentul B_j .

$$\sum_{j=1}^m p_{ij} = \sum_{j=1}^m P(A_i \cap B_j) \stackrel{\text{caci } (A_i \cap B_{j_1}) \cap (A_i \cap B_{j_2}) = \emptyset, (\forall) j_1, j_2 = \overline{1, n}}{=} P\left(\bigcup_{j=1}^m (A_i \cap B_j)\right) =$$

deoarece B_{j_1} și B_{j_2} sunt incompatibile, adică nu se pot realiza simultan (astfel e construită orice variabilă aleatoare)

$$= P\left(A_i \cap \bigcup_{j=1}^m B_j\right) = P\left(A_i \cap U_{\text{eveniment sigur}}\right) = P(A_i) = p_i.$$

Analog se demonstrează $\sum_{i=1}^n p_{ij} = q_j$.

Pentru $\overline{aX + bY} = a\overline{X} + b\overline{Y}$ se arată analog ca pentru $\overline{X+Y} = \overline{X} + \overline{Y}$ utilizând și proprietatea demonstrată la 2).

4) $\overline{X \cdot Y} \neq \overline{X} \cdot \overline{Y}$ în cazul general, iar dacă X și Y sunt variabile aleatoare independente, putem scrie $\overline{X \cdot Y} = \overline{X} \cdot \overline{Y}$.

Fie variabilele aleatoare X și Y caracterizate prin următoarele tablouri de distribuție

$$X: \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_n \\ p_1 & p_2 & \dots & p_n \end{pmatrix}, \text{ cu } \sum_{i=1}^n p_i = 1$$

$$Y: \begin{pmatrix} y_1 & y_2 & \dots & y_m \\ q_1 & q_2 & \dots & q_m \end{pmatrix}, \text{ cu } \sum_{j=1}^m q_j = 1.$$

Definim produsul celor două variabile aleatoare X, Y , ca fiind variabila aleatoare Z , cu tabloul de distribuție

$$Z: \begin{pmatrix} x_i y_j \\ p_{ij} \end{pmatrix}, \text{ cu } i = \overline{1, n}, j = \overline{1, m} \text{ unde } p_{ij} = p(X = x_i \wedge Y = y_j)$$

$$\text{astfel încât } \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p_{ij} = 1.$$

$$\text{a) Să arătăm că într-adevăr } \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p_{ij} = 1.$$

$p_{ij} = p(X = x_i \wedge Y = y_j)$ = probabilitatea de realizare simultană a evenimentului A_i și a evenimentului B_j , $p_{ij} = p(A_i \cap B_j)$.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p(A_i \cap B_j) = \sum_{i=1}^n p\left(\bigcup_{j=1}^m (A_i \cap B_j)\right),$$

deoarece $(A_i \cap B_{j_1}) \cap (A_i \cap B_{j_2}) = \emptyset, (\forall) j_1, j_2 = \overline{1, m}$, pe baza faptului că variabilele aleatoare sunt definite astfel încât $B_{j_1} \cap B_{j_2} = \emptyset$, unde

B_{j_1} și B_{j_2} sunt evenimente de aceleași variabile aleatoare Y .

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p_{ij} = \sum_{i=1}^n p\left(A_i \cap \bigcup_{j=1}^m B_j\right) = \sum_{i=1}^n p(A_i \cap U) = \sum_{i=1}^n p(A_i) = \sum_{i=1}^n p_i = 1$$

$$\text{Deci } \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m p_{ij} = 1.$$

b) Din definiția mediei unei variabile aleatoare se poate scrie

$$\overline{X \cdot Y} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_i y_j p_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_i y_j p(A_i \cap B_j) \Rightarrow$$

$$\overline{X \cdot Y} = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^m y_j p(A_i \cap B_j) \underset{\text{in general}}{\neq} \left(\sum_{i=1}^n x_i p_i \right) \left(\sum_{j=1}^m y_j q_j \right).$$

Dacă variabilele aleatoare X, Y sunt independente, rezultă

$$p(A_i \cap B_j) = p(A_i)p(B_j) \text{ pentru } (\forall) i = \overline{1, n}, j = \overline{1, m} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \overline{X \cdot Y} = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^m y_j p(A_i) \cdot p(B_j) = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^m y_j p_i q_j \Rightarrow$$

$$\overline{X \cdot Y} = \left(\sum_{i=1}^n x_i p_i \right) \left(\sum_{j=1}^m y_j q_j \right) = \overline{X} \cdot \overline{Y}.$$

Vom încheia cu observația: toate proprietățile demonstrate pentru variabile discrete sunt valabile și pentru variabilele continue.

P4. Să se demonstreze că abaterea pătratică medie a unei variabile aleatoare ξ este nulă, dacă și numai dacă variabila aleatoare este constantă, adică $\overline{(\delta\xi)^2} = 0 \Leftrightarrow \xi = ct$.

Rezolvare

Dacă ξ este o variabilă aleatoare, abaterea pătratică medie se calculează astfel

$$\overline{(\delta\xi)^2} = \overline{(\xi - \overline{\xi})^2} = \overline{\xi^2 + \overline{\xi}^2 - 2\xi\overline{\xi}} = \overline{\xi^2} + \overline{\xi}^2 - 2\overline{\xi}^2 = \overline{\xi^2} - \overline{\xi}^2 \geq 0.$$

Să demonstrăm $\overline{(\delta\xi)^2} = 0 \Rightarrow \xi = ct$. Deci, presupunem că

$$\overline{(\delta\xi)^2} = 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n (\delta\xi_i)^2 p_i = 0 \text{ și cum } 0 \leq p_i \Rightarrow \text{o sumă de termeni pozitivi,}$$

egală cu zero $\Rightarrow$ fiecare termen este egal cu zero:

$$(\delta\xi_i)^2 p_i = 0 \quad (\forall) i = \overline{1, n} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_i = 0,$$

sau

$$\Rightarrow \delta\xi_i = \xi_i - \bar{\xi} = 0 \Rightarrow \xi_i = \bar{\xi} \quad (\forall) i = \overline{1, n}.$$

Prin urmare, evenimentele corespunzătoare variabilelor aleatoare $\xi_j \neq \bar{\xi}$ au probabilitate de realizare nulă, deci aceste evenimente nu se pot realiza $\Rightarrow \xi = \bar{\xi} = ct.$

$$\text{Să demonstrăm } \overline{(\delta\xi)^2} = 0 \Leftarrow \xi = ct.$$

$$\text{Dacă } \xi = ct. \Rightarrow \xi = \bar{\xi} \Rightarrow \overline{(\delta\xi)^2} = \overline{\xi^2} - \bar{\xi}^2 = \overline{\xi^2} - \bar{\xi}^2 = \bar{\xi}^2 - \bar{\xi}^2 = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \overline{(\delta\xi)^2} = 0.$$

P5. Fie un fenomen (în termenii calculului probabilităților o experiență) ce are ca rezultat doar evenimentele $\bar{\xi}$ și ξ . Se efectuează experiența de un număr de N ori. Se cere probabilitatea ca în cele N efectuări, experimentul ξ să apară de n ori și numai de n ori. Să se calculeze abaterea standard relativă a lui n (mărimea $\frac{\Delta n}{n}$). Se cunoaște p , probabilitatea de realizare a lui ξ într-o singură experiență.

Rezolvare

Etapa I. Tipul distribuției

$$\text{Mărimea } \Delta n = \sqrt{\overline{n^2} - \bar{n}^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{\overline{n^2} - \bar{n}^2}}{\bar{n}} \Rightarrow \text{trebuie să calculăm mai întâi } \bar{n} \text{ și } \overline{n^2}.$$

Efectuând experiența de N ori, obținem o anumită alternanță între realizarea lui ξ și a lui $\bar{\xi}$, de forma $\xi, \bar{\xi}, \bar{\xi}, \bar{\xi}, \dots, \xi, \dots, \bar{\xi}$. În cazul de N ori de față ne interesează acea situație în care la efectuarea experienței de N ori, ξ apare de n ori și numai de n ori. Acest eveniment care constă din apariția lui ξ de n ori și numai de n ori din cele N ori posibile, îl vom nota cu ξ' .

Pe de altă parte, evenimentul ξ' este un eveniment compus: există C_N^n moduri în care poate apărea ξ de n ori și numai de n ori în cele N efectuări ale experienței. Adică

$$\xi' \rightarrow C_N^n \text{ posibilități} \begin{array}{l} \xi, \bar{\xi}, \dots, \bar{\xi}, \xi \leftarrow \xi_1'' \\ \swarrow \quad \quad \quad \leftarrow \xi_i'' \\ \xi, \bar{\xi}, \bar{\xi}, \dots, \xi \leftarrow \xi_{C_N^n}'' \end{array}$$

$$\xi' = \bigcup_{i=1}^{C_N^n} \xi_i'' \text{ cu } \xi_{i_1}'' \cdot \xi_{i_2}'' = 0, (\forall) i_1 \neq i_2, i_1, i_2 = 1, \dots, C_N^n$$

deoarece ξ_{i_1}'' și ξ_{i_2}'' nu se pot realiza simultan.

Pentru a putea calcula $\bar{n}$ și respectiv $\overline{n^2}$, trebuie să cunoaștem

$$P_n = P_{\xi'} = \text{probabilitatea de realizare a evenimentului } \xi'.$$

Pentru orice funcție de variabilă aleatoare ξ , se definește media prin formula $\bar{f} = \sum_{i=1}^N f(\xi_i) p_i$ în care, conform teoremei de adunare a probabilităților evenimentelor incompatibile

$$p_n = p_{\xi'} = p \left(\bigcup_{i=1}^N \xi_i'' \right) = \sum_{i=1}^N p(\xi_i'') \quad (*).$$

Dar un eveniment ξ_i'' este alcătuit din evenimentele $\xi, \bar{\xi}$ prin conjuncția "și", " $\cap$ ". În ξ_i'' , ξ apare de n ori, iar $\bar{\xi}$ apare de $N-n$ ori. Cum la efectuarea experienței de N ori apariția evenimentului ξ la oricare dintre efectuări este independentă de apariția lui ξ sau a lui $\bar{\xi}$ în oricare dintre celelalte $N-1$ efectuări, putem aplica teorema probabilității produsului de evenimente independente, sub forma

$$p(\xi_i'') = p^n(\xi) \cdot p^{N-n}(\bar{\xi}).$$

Am demonstrat că $p(\bar{\xi}) = 1 - p(\xi)$, deci

$$p(\xi_i'') = p^n(\xi) \cdot [1 - p(\xi)]^{N-n} = p^n(1-p)^{N-n}.$$

Rezultă din (*)

$$p_n = \sum_{i=1}^N p^n(1-p)^{N-n} = C_N^n p^n(1-p)^{N-n},$$

în care

$$p_{\xi'} = p_n = C_N^n p^n(1-p)^{N-n} \text{ este distribuția binomială.}$$

Etapa a II-a. Calculul mărimii $\bar{n}$

Conform relației de definiție a mediei unei funcții, rezultă

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N np_n = \sum_{n=0}^N nC_N^n p^n (1-p)^{N-n}.$$

Se notează $1-p=q \Rightarrow \bar{n} = \sum_{n=0}^N nC_N^n p^n q^{N-n}.$

Pentru calcul se apelează la metoda binomului generator al lui Newton

$$(px+q)^N = \sum_{n=0}^N C_N^n p^n x^n q^{N-n} \Rightarrow$$

$$\frac{d}{dx} [(px+q)^N] = \sum_{n=0}^N C_N^n p^n n x^{n-1} q^{N-n}.$$

$$\equiv pN(px+q)^{N-1}$$

Dacă $x=1$ ne suprapunem peste cazul $\bar{n}$, rezultă

$$pN(p+q)^{N-1} = \sum_{n=0}^N nC_N^n p^n q^{N-n} = \bar{n} \Rightarrow$$

$$\bar{n} = pN(p+q)^{N-1} = pN(p+1-p)^{N-1} = pN \Rightarrow$$

$$\boxed{\bar{n} = pN} \text{ pentru distribuția binomială.}$$

Etapa a III-a. Calculul expresiei $\bar{n}^2 = \sum_{n=0}^N n^2 C_N^n p^n (1-p)^{N-n}.$

Pornim tot de la binomul generator al lui Newton și prin derivare de două ori în raport cu x se obține

$$\frac{d^2}{dx^2} ((px+q)^N) = \sum_{n=0}^N C_N^n p^n n(n-1) x^{n-2} q^{N-n} = p^2 N(N-1)(px+q)^{N-2}$$

Dacă $x=1$ rezultă pentru distribuția binomială

$$p^2 N(N-1)(p+1-p)^{N-2} = \sum_{n=0}^N C_N^n p^n n(n-1)(1-p)^{N-n} =$$

$$= \sum_{n=0}^N C_N^n n^2 p^2 (1-p)^{N-n} - \sum_{n=0}^N C_N^n n p^n (1-p)^{N-n} =$$

$$= \overline{n^2} - \overline{n} = \overline{n^2} - pN \Rightarrow$$

$$p^2 N(N-1) = \overline{n^2} - pN \Rightarrow$$

$$\boxed{\overline{n^2} = p^2 N(N-1) + pN = p^2 N(N-1) - \overline{n}}$$

Etapa a IV-a. Calculul abaterii standard

Abaterea standard pentru distribuția binomială este

$$\Delta n = \sqrt{\overline{n^2} - \overline{n}^2} = \sqrt{p^2 N(N-1) + pN - p^2 N^2} =$$

$$= \sqrt{p^2 N^2 - p^2 N + pN - p^2 N^2} = \sqrt{pN(1-p)}$$

$$\boxed{\Delta n = \sqrt{Np(1-p)} = \sqrt{Npq}}.$$

Etapa a V-a

$$\frac{\Delta n}{\overline{n}} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{Np}}$$

Abaterea standard relativă pentru distribuția binomială va fi

$$\boxed{\frac{\Delta n}{\overline{n}} = \sqrt{\frac{q}{Np}} = \sqrt{\frac{1-p}{Np}}}.$$

P6. Fie o cantitate de gaz perfect în echilibru, în contact cu un termostat. Lipsesc câmpurile de forțe externe. Știind că volumul incintei este V , se cere probabilitatea ca într-un subvolum $v \subset V$ să se găsească n molecule și numai n molecule. Să se determine abaterea standard Δn și abaterea standard relativă $\frac{\Delta n}{\overline{n}}$. Să se efectueze calculele pentru situația

în care cantitatea de gaz este 1 mol, temperatura $t = 0^{\circ}C$, presiunea $= 1 \text{ atm}$ și $v = 1 \text{ cm}^3$.

Rezolvare

Vom discuta situația cu ajutorul demonstrației de la problema anterioară, pentru distribuția binomială. În acest scop, trebuie să structurăm datele problemei pentru a le suprapune peste cele corespunzătoare distribuției binomiale.

Deoarece nu există câmpuri de forțe externe, adică nu există influențe externe asupra particulelor, gazul perfect este distribuit uniform în incintă. Nu se află mai multe molecule într-o parte a incintei decât în alta.

Gazul este în echilibru termodinamic în contact cu un termostat. Rezultă că mișcarea moleculelor are loc astfel încât există haos molecular perfect, în sensul că nicio moleculă nu preferă vreo direcție în detrimentul altor direcții de mișcare și nici măcar un punct nu este preferențial (izotropie și omogenitate). Prin urmare, „șansa” oricărei molecule de a se afla la un moment dat într-un punct oarecare este aceeași, oricare ar fi punctul.

Notăm cu p = probabilitatea unei molecule a se găsi în volumul $v \subset V$, $1 - p = q$ = probabilitatea ca o moleculă să nu se găsească în v ci în $V - v$, N = numărul total de molecule din incinta de volum V , ξ reprezintă evenimentul ca o moleculă să aparțină volumului v , $\bar{\xi}$ este evenimentul ca o moleculă să aparțină volumului $V - v$. Cu ξ' se va

nota evenimentul ca în volumul $v \subset V$ să se găsească n molecule și numai n .

Aplicăm același raționament ca la distribuția binomială. Rezultă $p_{\xi'} = p_n = C_N^n p^n q^{N-n}$ și vom determina probabilitatea p . Fie dp probabilitatea ca o moleculă să se găsească într-un element de volum dV oarecare, din incinta V (fig. 2).

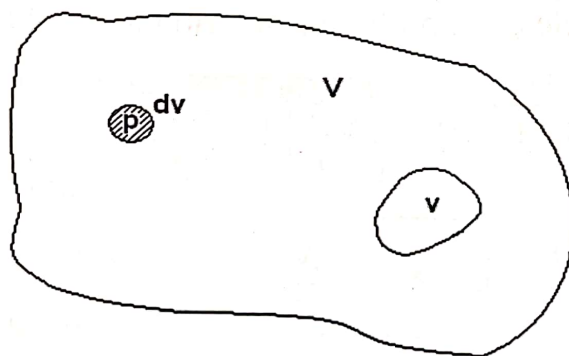


Fig. 2

Presupunând volumul infinitesimal dV centrat în punctul P , rezultă $dp = P(P)dV$.

Dar cum niciun punct nu e preferențial $\Rightarrow P(P) = C = \text{constantă}$, adică $P(P)$ nu depinde de punct. Se obține

$$dp = C \cdot dV$$

iar constanta C o aflăm din condiția de normare

$$\int_V dp = 1 = C \int_V dV = C \cdot V \Rightarrow C = \frac{1}{V}.$$

$$\text{Deci } dp = \frac{dV}{V}.$$

Pentru a afla probabilitatea p , se integrează pe volumul v relația anterioară. Se obține

$$\int dp = \frac{1}{V} \int v dV \Rightarrow p = \frac{v}{V} \Rightarrow$$

$$p_{\xi'} = p_n = C_N^n \left(\frac{v}{V} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n}.$$

Calculul abaterii standard și al abaterii standard relative îl facem preluând rezultatele de la problema anterioară. Se obțin relațiile

$$\Delta n = \sqrt{Npq} = \sqrt{Np(1-p)} = \sqrt{N \frac{v}{V} \left(1 - \frac{v}{V} \right)} \Rightarrow$$

$$\Delta n = \frac{\sqrt{N v (V - v)}}{V}; \quad \bar{n} = N p = \frac{N v}{V}.$$

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{N v (V - v)}}{V \cdot \frac{N v}{V}} = \sqrt{\frac{V - v}{N v}} \Rightarrow \frac{\Delta n}{\bar{n}} = \sqrt{\frac{V - v}{N v}}.$$

Aplicație numerică

Deoarece $v = 1 \text{ mol} \Rightarrow N = N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molecule}$. Ținând cont de $t = 0^\circ \text{C} \wedge p = 1 \text{ atm}$ (condiții normale de temperatură și presiune) $\Rightarrow V = 22,4 \text{ l} = 22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 = 2,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$.

Dar $v = 1 \text{ cm}^3 \Rightarrow$

$$p = \frac{v}{V} = \frac{1 \text{ cm}^3}{2,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^3} = 4 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$$

$$\Delta n = \sqrt{Np(1-p)} = \sqrt{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 4 \cdot 10^{-5} (1 - 4 \cdot 10^{-5})} \approx 5 \cdot 10^9 \Rightarrow$$

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{5 \cdot 10^9}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 4 \cdot 10^{-5}} = \frac{1}{5} \cdot 10^{-9} = 2 \cdot 10^{-10}.$$

Mărimea $\bar{n} = Np = 24 \cdot 10^{18} = 2,4 \cdot 10^{19}$ = numărul lui Loschmidt.

Se cunoaște că un volum de 1 cm^3 de gaz conține în condiții normale de temperatură și presiune „numărul lui Loschmidt” de molecule.

P7. Fie variabila discretă n , număr natural, având distribuția de forma $p_n = C \frac{a^n}{n!}$ (distribuția Poisson), în care C și a sunt constante pozitive. Să se determine:

- 1) valoarea constantei C ;
- 2) media variabilei n ;
- 3) semnificația mărimii a ;
- 4) abaterea standard a variabilei n ;
- 5) abaterea standard relativă a variabilei n .

Rezolvare

1) Valoarea constantei C o aflăm din condiția de normare

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1 \Rightarrow C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} = 1 \Rightarrow C \cdot e^a = 1 \Rightarrow C = e^{-a}.$$

$$\boxed{C = e^{-a}}.$$

Se impune următoarea precizare: pentru variabilele aleatoare discrete, funcția de distribuție coincide cu probabilitatea (pentru un anumit „punct”, pentru o anumită valoare a variabilei).

$$\begin{aligned}
 2) \quad \bar{n} &= \sum_{n=0}^{\infty} n p_n = \sum_{n=0}^{\infty} n C \frac{a^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-a} \frac{a^n}{n!} = \\
 &= e^{-a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n a^n}{n!} = e^{-a} \cdot 0 + e^{-a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n a^n}{n!} = \\
 &= e^{-a} \sum_{n-1=0}^{\infty} \frac{a^{n-1} a}{(n-1)!} = e^{-a} a \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m!} = e^{-a} \cdot a \cdot e^a = a \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \boxed{\bar{n} = a}.
 \end{aligned}$$

3) Din raționamentul anterior rezultă semnificația constantei pozitive a , $a = \bar{n}$ = media variabilei n .

4) Se va determina $\Delta n = \sqrt{\overline{n^2} - \bar{n}^2}$.

$$\begin{aligned}
 \text{Se va calcula } \overline{n^2} &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 p_n = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 C \frac{a^n}{n!} = C \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \frac{a^n}{n!} = \\
 &= C \cdot 0 + C \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n a^n}{n!} = C \sum_{n-1=0}^{\infty} n \frac{a^n}{(n-1)!} = C \cdot a \sum_{n-1=0}^{\infty} (n-1+1) \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} = \\
 &= C a \sum_{m=0}^{\infty} (m+1) \frac{a^m}{m!} = C a \sum_{m=0}^{\infty} m \frac{a^m}{m!} + C a \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m!} = \\
 &= e^{-a} \cdot a \cdot 0 + e^{-a} a \sum_{m=1}^{\infty} \frac{a^{m-1} a}{(m-1)!} + e^{-a} a \cdot e^a \Rightarrow \\
 \overline{n^2} &= e^{-a} a^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^k}{k!} + a = e^{-a} a^2 \cdot e^a + a = a^2 + a \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \boxed{\overline{n^2} = a(a+1)}.
 \end{aligned}$$

Prin urmare, se obține

$$\Delta n = \sqrt{\overline{n^2} - \bar{n}^2} = \sqrt{a^2 + a - a^2} = \sqrt{a}$$

$$\Delta n = \sqrt{a}.$$

$$5) \frac{\Delta n}{n} = \frac{\sqrt{a}}{a} = \frac{1}{\sqrt{a}} \Rightarrow$$

abaterea standard relativă a variabilei n este

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{\sqrt{a}}.$$

P8. Se consideră un oscilator liniar armonic caracterizat prin frecvența ν , aparținând unui sistem termodinamic în echilibru cu un termostat de temperatură absolută T . Presupunând că valorile energiei acestui oscilator sunt cele date de regula de cuantificare Planck ($E_n = nh\nu$, cu $n = 0, 1, 2, \dots$), să se determine:

- 1) valoarea medie a energiei oscilatorului;
- 2) abaterea standard a energiei oscilatorului;
- 3) abaterea standard relativă a energiei oscilatorului.

Rezolvare

- 1) Regula de cuantificare Planck este $E_n = nh\nu$, cu $n = 0, 1, 2, \dots$

Distribuția energiei are expresia $p_n = Ce^{-E_n/kT} = Ce^{-n\frac{h\nu}{kT}}$.

Se notează $\frac{h\nu}{kT} = \text{const.} = \beta \Rightarrow p_n = Ce^{-n\beta}$.

Se determină constanta C din condiția de normare

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta} = C \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta})^n = C \cdot (\text{suma unei serii geometrice}) ; e^{-\beta} < 1.$$

$$\Rightarrow C \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta} = C \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta}} = 1 \Rightarrow C = 1 - e^{-\beta}.$$

Valoarea medie a energiei oscilatorului este

$$\bar{E} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n p_n = \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu C e^{-n\beta} = Ch\nu \sum_{n=0}^{\infty} n (e^{-\beta})^n.$$

Știm că

$$\sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta}} \left| \frac{d}{d\beta} \right|$$

și prin derivare în raport cu β rezultă

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} (-1)n = (-1) \frac{1}{(1 - e^{-\beta})^2} (-1) \cdot (-1) \cdot e^{-\beta} \Rightarrow$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n} = \frac{e^{-\beta}}{(1 - e^{-\beta})^2}.$$

Prin urmare, se obține

$$\bar{E} = Ch\nu \frac{e^{-\beta}}{(1 - e^{-\beta})^2} = (1 - e^{-\beta}) h\nu \frac{e^{-\beta}}{(1 - e^{-\beta})^2} = \frac{h\nu e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}} \Rightarrow$$

$$\boxed{\bar{E} = \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}}.$$

2) Abaterea standard a energiei oscilatorului este

$$\Delta E = \sqrt{E^2 - \bar{E}^2}.$$

Se calculează termenul corespunzător mediei pătratului energiei

$$\overline{E^2} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n^2 p_n = C(h\nu)^2 \sum_{n=0}^{\infty} n^2 e^{-n\beta}$$

Dar se cunoaște

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n} = \frac{e^{-\beta}}{(1 - e^{-\beta})^2} \left| \frac{d}{d\beta} \right|$$

și prin derivare în raport cu β se obține

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} -n^2 e^{-\beta n} &= \frac{-e^{-\beta}(1 - e^{-\beta})^2 - e^{-\beta} 2(1 - e^{-\beta})(-1) \cdot (-1)e^{-\beta}}{(1 - e^{-\beta})^4} = \\ &= -\frac{e^{-\beta}}{(1 - e^{-\beta})^3} (1 - e^{-\beta} + 2e^{-\beta}) = -\frac{e^{-\beta}(1 + e^{-\beta})}{(1 - e^{-\beta})^3} = -\frac{e^{-\beta}(1 + e^{-\beta})}{(1 - e^{-\beta})^3}. \end{aligned}$$

Prin urmare, rezultă

$$\overline{E^2} = (1 - e^{-\beta}) \cdot (h\nu)^2 \frac{e^{-\beta}(1 + e^{-\beta})}{(1 - e^{-\beta})^3} \Rightarrow$$

$$\overline{E^2} = (h\nu)^2 \frac{e^{-\beta}(1 + e^{-\beta})}{(1 - e^{-\beta})^2}.$$

Pentru abaterea standard a energiei oscilatorului se va obține

$$\begin{aligned} \Delta E = \sqrt{\overline{E^2} - \overline{E}^2} &= \sqrt{\frac{(h\nu)^2 e^{-\beta}(1 + e^{-\beta})}{(1 - e^{-\beta})^2} - (h\nu)^2 \frac{e^{-2\beta}}{(1 - e^{-\beta})^2}} = \\ &= \frac{h\nu}{1 - e^{-\beta}} \sqrt{e^{-\beta} + e^{-2\beta} - e^{-2\beta}} = h\nu \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta}}{1 - e^{-\beta}} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta E = h\nu \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta}}{1 - e^{-\beta}} = h\nu \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$

3) Abaterea standard relativă a energiei oscilatorului este

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{h\nu e^{-\frac{1}{2}\beta}}{1 - e^{-\beta}} \frac{1 - e^{-\beta}}{h\nu e^{-\beta}} = e^{\beta/2} \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{\Delta E}{E} = e^{\frac{h\nu}{2kT}}}$$

P9. Se consideră variabila aleatoare ξ , a cărei funcție de distribuție are expresia $P(\xi) = Ce^{-a\xi^2}$, cu $\xi \in (-\infty, \infty)$, $a = ct. > 0$. Această funcție poartă numele de distribuția Gauss. Să se determine:

- 1) constanta C ;
- 2) media variabilei ξ ;
- 3) abaterea standard a variabilei ξ .

Rezolvare

1) Fie un eveniment Σ , ce constă în faptul că variabila aleatoare ξ ia valori în intervalul infinitesimal $[\xi, \xi + d\xi]$.

Probabilitatea de producere a evenimentului Σ este $dp = P(\xi)d\xi$.

Din condiția de normare rezultă

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} P(\xi)d\xi = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\xi^2} d\xi = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{I} \text{ în care } I \text{ este integrala exprimată prin formula}$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\xi^2} d\xi = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\sqrt{a}\xi)^2} d(\sqrt{a}\xi) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

integrala lui Poisson

Prin urmare, se obține pentru constanta C expresia

$$C = \sqrt{\frac{a}{\pi}}.$$

2) Se va calcula media variabilei ξ

$$\bar{\xi} = \int_{-\infty}^{\infty} \xi dp = \int_{-\infty}^{\infty} \xi P(\xi) d\xi = C \int_{-\infty}^{\infty} \xi \cdot e^{-a\xi^2} d\xi$$

și deoarece funcția de integrat este impară, rezultă

$$\bar{\xi} = 0.$$

3) Abaterea standard a variabilei ξ se calculează astfel

$$\Delta\xi = \sqrt{\overline{\xi^2} - \bar{\xi}^2}.$$

Se determină media pătratului variabilei ξ

$$\overline{\xi^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 dp = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 P(\xi) d\xi = C \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-a\xi^2} d\xi = C \cdot I_1,$$

în care I_1 este integrala $I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-a\xi^2} d\xi$.

Pentru calculul integralei I_1 se derivează în raport cu a expresia

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\xi^2} d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{d}{da} \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} -\xi^2 e^{-a\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}(-1) \frac{1}{2} \frac{1}{a^{3/2}} \Rightarrow$$

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-a\xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \Rightarrow$$

$$\overline{\xi^2} = C \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} = \frac{a^{1/2}}{\pi^{1/2}} \frac{1}{2} \frac{\pi^{1/2}}{a^{3/2}} = \frac{1}{2a}.$$

Prin urmare, abaterea standard a variabilei ξ va fi

$$\Delta\xi = \sqrt{\frac{1}{2a} - 0} = \frac{1}{\sqrt{2a}}.$$

$$\boxed{\Delta\xi = \frac{1}{\sqrt{2a}}}.$$

P10. Se consideră variabila aleatoare $\xi \in [0, \infty]$, având distribuția de probabilitate $P(\xi) = Ce^{-a\xi}$, $a = \text{ct.} > 0$. Să se determine:

- 1) constanta C ;
- 2) media variabilei ξ ;
- 3) abaterea standard a variabilei ξ ;
- 4) abaterea standard relativă a variabilei ξ .

Rezolvare

1) Fie Σ evenimentul ce constă în faptul că variabila aleatoare ξ aparține intervalului infinitezimal $[\xi, \xi + d\xi]$.

Probabilitatea de realizare a acestui eveniment este

$$dp = P(\xi)d\xi.$$

Se aplică condiția de normare

$$\int_0^{\infty} dp = 1 \Rightarrow \int_0^{\infty} P(\xi)d\xi = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C \int_0^{\infty} e^{-a\xi} d\xi = C \left(-\frac{1}{a} \right) \int_0^{\infty} e^{-a\xi} d(-a\xi) = -\frac{C}{a} e^{-a\xi} \Big|_0^{\infty} =$$

$$= \frac{C}{a} e^{-a\xi} \Big|_{\infty}^0 = \frac{C}{a} = 1 \Rightarrow$$

$$\boxed{C = a}.$$

2) Se calculează media variabilei ξ

$$\bar{\xi} = \int_0^{\infty} \xi dp = \int_0^{\infty} \xi P(\xi) d\xi = C \int_0^{\infty} \xi \cdot e^{-a\xi} d\xi = a \int_0^{\infty} \xi \cdot e^{-a\xi} d\xi.$$

Deoarece este valabilă relația $\int_0^{\infty} e^{-a\xi} d\xi = \frac{1}{a} \Big| \frac{d}{da}$, prin derivare în raport cu a rezultă

$$\int_0^{\infty} (-\xi e^{-a\xi}) d\xi = -\frac{1}{a^2} \Rightarrow \int_0^{\infty} \xi e^{-a\xi} d\xi = \frac{1}{a^2}.$$

Prin urmare, se obține

$$\bar{\xi} = C \cdot \frac{1}{a^2} = a \cdot \frac{1}{a^2} = \frac{1}{a}$$

$$\boxed{\bar{\xi} = \frac{1}{a}}.$$

3) Abaterea standard a variabilei ξ se calculează din formula

$$\Delta\xi = \sqrt{\overline{\xi^2} - \bar{\xi}^2}.$$

Ca prim pas, se determină media pătratului variabilei ξ

$$\overline{\xi^2} = \int_0^{\infty} \xi^2 dp = \int_0^{\infty} \xi^2 P(\xi) d\xi = C \int_0^{\infty} \xi^2 e^{-a\xi} d\xi.$$

Din calculele anterioare se cunoaște valoarea integralei

$$\int_0^{\infty} \xi e^{-a\xi} d\xi = \frac{1}{a^2} \Big| \frac{d}{da} \text{ și prin derivare în raport cu } a \text{ se obține}$$

$$\int_0^{\infty} -\xi^2 e^{-a\xi} d\xi = -2 \frac{1}{a^3} \Rightarrow \int_0^{\infty} \xi^2 e^{-a\xi} d\xi = \frac{2}{a^3}$$

Rezultă

$$\overline{\xi^2} = a \int_0^{\infty} \xi^2 e^{-a\xi} d\xi = a \cdot \frac{2}{a^3} = \frac{2}{a^2}.$$

Astfel, se obține

$$\Delta\xi = \sqrt{\frac{2}{a^2} - \frac{1}{a^2}} = \sqrt{\frac{1}{a^2}} = \frac{1}{a} \Rightarrow \Delta\xi = \frac{1}{a}.$$

4) Pentru abaterea standard relativă a variabilei ξ rezultă expresia

$$\frac{\Delta\xi}{\xi} = \frac{1}{a} \cdot a = 1$$

$$\boxed{\frac{\Delta\xi}{\xi} = 1}.$$

P11. Fie variabila aleatoare ξ având funcția de distribuție

$P(\xi) = C \xi^n e^{-a\xi}$, cu $a = \text{ct.} > 0$, $C = \text{ct.}$, $\xi \in [0, \infty]$. Să se determine:

- 1) constanta C ;
- 2) media variabilei ξ ;
- 3) abaterea standard a variabilei ξ ;
- 4) abaterea standard relativă a variabilei ξ .

Rezolvare

1) Fie evenimentul Σ care constă în faptul că variabila aleatoare ξ ia valori în intervalul infinitezimal $[\xi, \xi + d\xi]$.

Probabilitatea acestui eveniment este

$$dp = P(\xi) d\xi.$$

Din condiția de normare rezultă

$$\int_0^{\infty} dp = 1 \Rightarrow \int_0^{\infty} P(\xi) d\xi = 1 \Rightarrow C \int_0^{\infty} \xi^n e^{-a\xi} d\xi = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{I}$$

$$\text{în care } I = \int_0^{\infty} \xi^n e^{-a\xi} d\xi.$$

Pentru calculul integralei I se pornește de la următoarea integrală $\mathfrak{I}$

$$\mathfrak{I} = \int_0^{\infty} e^{-a\xi} d\xi = -\frac{1}{a} \int_0^{\infty} e^{-a\xi} d(-a\xi) = -\frac{1}{a} e^{-a\xi} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{a} e^{-a\xi} \Big|_{\infty}^0 = \frac{1}{a}.$$

$$\text{Se derivează } \mathfrak{I} \text{ în raport cu } a, \quad \int_0^{\infty} e^{-a\xi} d\xi = \frac{1}{a} \Big| \frac{d}{da} \Rightarrow$$

$$\int_0^{\infty} (-\xi e^{-a\xi}) d\xi = -\frac{1}{a^2} \Rightarrow \int_0^{\infty} \xi e^{-a\xi} d\xi = \frac{1}{a^2}$$

și derivând din nou în raport cu a , se obține

$$\int_0^{\infty} -\xi^2 e^{-a\xi} d\xi = -\frac{2}{a^3} \Rightarrow \int_0^{\infty} \xi^2 e^{-a\xi} d\xi = \frac{2}{a^3} \Big| \frac{d}{da} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} \xi^3 e^{-a\xi} d\xi = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{a^4} \text{ și așa mai departe.}$$

Prin inducție matematică completă rezultă

$$\int_0^{\infty} \xi^n e^{-a\xi} d\xi = \frac{n!}{a^{n+1}} = I_n (*)$$

Astfel se obține

$$\boxed{C = \frac{a^{n+1}}{n!}}.$$

2) Se va determina media variabilei ξ .

$$\bar{\xi} = \int_0^{\infty} \xi dp = \int_0^{\infty} \xi P(\xi) d\xi = C \int_0^{\infty} \xi \cdot \xi^n e^{-a\xi} d\xi = C \int_0^{\infty} \xi^{n+1} e^{-a\xi} d\xi$$

$$\bar{\xi} = \frac{a^{n+1}}{n!} \frac{(n+1)!}{a^{n+2}} = \frac{n+1}{a} \Rightarrow$$

$$\boxed{\bar{\xi} = \frac{n+1}{a}}.$$

3) Abaterea standard a variabilei ξ se calculează din formula

$$\Delta\xi = \sqrt{\overline{\xi^2} - \bar{\xi}^2}.$$

Se determină media pătratului variabilei ξ

$$\overline{\xi^2} = \int_0^{\infty} \xi^2 dp = \int_0^{\infty} \xi^2 P(\xi) d\xi = C \int_0^{\infty} \xi^{n+2} e^{-a\xi} d\xi = C \cdot I_{n+2} \Rightarrow$$

$$\overline{\xi^2} = \frac{a^{n+1}}{n!} \frac{(n+2)!}{a^{n+3}} = \frac{(n+1) \cdot (n+2)}{a^2}.$$

Rezultă

$$\Delta\xi = \sqrt{\frac{(n+1) \cdot (n+2)}{a^2} - \frac{(n+1)^2}{a^2}} = \frac{1}{a} \sqrt{n^2 + 2n + n + 2 - n^2 - 1 - 2n} \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta\xi = \frac{\sqrt{n+1}}{a}}.$$

4) Pentru abaterea standard relativă a variabilei ξ se obține rezultatul

$$\frac{\Delta\xi}{\bar{\xi}} = \frac{\sqrt{n+1}}{a} \frac{a}{n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}}$$

$$\boxed{\frac{\Delta\xi}{\bar{\xi}} = \frac{1}{\sqrt{n+1}}}.$$

P12. Fie variabila aleatoare $\xi \in [a, b]$, cu funcția de distribuție $P(\xi) = C(\xi - a)^m(b - \xi)^n$ cu m, n numere naturale și a, b constant, astfel încât $a < b$. Să se determine:

- 1) constanta C ;
- 2) media variabilei ξ ;

Rezolvare

Fie un eveniment Σ ce constă în faptul că variabila aleatoare ξ ia valori în intervalul infinitesimal $[\xi, \xi + d\xi]$.

Probabilitatea acestui eveniment este

$$dp = P(\xi)d\xi.$$

Din impunerea condiției de normare se va calcula constanta C

$$\int_a^b dp = 1 \Rightarrow \int_a^b P(\xi)d\xi = 1 \Rightarrow C \int_a^b (\xi - a)^m (b - \xi)^n d\xi = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{I(m, n)}.$$

$$\text{unde } I(m, n) = \int_a^b (\xi - a)^m \cdot (b - \xi)^n d\xi.$$

Se integrează prin părți

$$I(m, n) = \frac{1}{m+1} \int_a^b [(\xi - a)^{m+1}]' \cdot (b - \xi)^n d\xi = \frac{1}{m+1} [(\xi - a)^{m+1} (b - \xi)^n]_a^b +$$

$$+ \frac{1}{m+1} \int_a^b (\xi - a)^{m+1} n(b - \xi)^{n-1} d\xi = \frac{n}{m+1} \int_a^b (\xi - a)^{m+1} (b - \xi)^{n-1} d\xi =$$

$$= \frac{n}{(m+1)(m+2)} (\xi - a)^{m+2} (b - \xi)^{n-1} \Big|_a^b + \frac{n(n-1)}{(m+1)(m+2)} \int_a^b (\xi - a)^{m+2} (b - \xi)^{n-2} d\xi =$$

$$= \dots = \text{după } n \text{ pași} \Rightarrow$$

$$I(m, n) = \frac{n(n-1) \dots (n-(n-1))}{(m+1)(m+2) \dots (m+n-1+1)} \int_a^b (\xi - a)^{m+n} (b - \xi)^{n-n} d\xi$$

$$I(m, n) = \frac{n(n-1) \dots 1}{(m+1)(m+2) \dots (m+n)} \int_a^b (\xi - a)^{m+n} d\xi =$$

$$I(m, n) = \frac{n! m!}{(m+n)! (m+n+1)} \int_a^b [(\xi - a)^{m+n+1}]' d\xi =$$

$$= \frac{n! m!}{(m+n+1)!} (\xi - a)^{m+n+1} \Big|_a^b = \frac{n! m!}{(n+m+1)!} (b-a)^{m+n+1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{C = \frac{(n+m+1)!}{n! m! (b-a)^{n+m+1}}}.$$

2) Se va calcula media variabilei ξ

$$\bar{\xi} = \int_a^b \xi dp = \int_a^b \xi P(\xi) d\xi = C \int_a^b \xi (\xi - a)^m (b - \xi)^n d\xi =$$

$$\bar{\xi} = \frac{C}{m+1} \int_a^b [(\xi - a)^{m+1}]' \xi (b - \xi)^n d\xi$$

$$\bar{\xi} = 0 - \frac{C}{m+1} \int_a^b (\xi - a)^{m+1} [(b - \xi)^n - \xi n (b - \xi)^{n-1}] d\xi =$$

$$= -\frac{C}{m+1} \int_a^b (\xi - a)^{m+1} (b - \xi)^n d\xi + \frac{nC}{m+1} \int_a^b (\xi - a)^{m+1} \xi (b - \xi)^{n-1} d\xi.$$

Se notează integrala

$$I(m+1, n) = \int_a^b (\xi - a)^{m+1} (b - \xi)^n d\xi$$

și astfel rezultă

$$\bar{\xi} = -\frac{C \cdot I(m+1, n)}{m+1} + \frac{nC}{(m+1)(m+2)} \int_a^b [(\xi - a)^{m+2}]' \xi (b - \xi)^{n-1} d\xi$$

$$= -\frac{C \cdot I(m+1, n)}{m+1} + \frac{nC}{(m+1)(m+2)} \left[(\xi - a)^{m+2} \xi (b - \xi)^{n-1} \right]_a^b -$$

$$- \frac{nC}{(m+1)(m+2)} \int_a^b (\xi - a)^{m+2} \left[(b - \xi)^{n-1} - (n+1) \xi (b - \xi)^{n-2} \right] d\xi.$$

Prin urmare, după al doilea pas al raționamentului, se obține

$$\bar{\xi} = -\frac{C \cdot I(m+1, n)}{m+1} - \frac{nC}{(m+1)(m+2)} \int_a^b (\xi - a)^{m+2} (b - \xi)^{n-1} d\xi +$$

$$+ \frac{n(n-1)C}{(m+1)(m+2)} \int_a^b (\xi - a)^{m+2} \xi (b - \xi)^{n-2} d\xi \Rightarrow$$

$$\bar{\xi} = -\frac{C \cdot I(m+1, n)}{m+1} - \frac{nC \cdot I(m+2, n-1)}{(m+1)(m+2)} +$$

$$+ \frac{n(n-1)C}{(m+1)(m+2)(m+3)} \int_a^b \left[(\xi - a)^{m+3} \right]' \xi (b - \xi)^{n-2} d\xi$$

$$= -\frac{C \cdot I(m+1, n)}{m+1} - \frac{nC \cdot I(m+2, n-1)}{(m+1)(m+2)} -$$

$$- \frac{n(n-1)C}{(m+1)(m+2)(m+3)} \int_a^b (\xi - a)^{m+3} \left[(b - \xi)^{n-2} - \xi(n-2)(b - \xi)^{n-3} \right] d\xi$$

După al treilea pas al raționamentului rezultă

$$\bar{\xi} = -\frac{C \cdot I(m+1, n)}{m+1} - \frac{nC \cdot I(m+2, n-1)}{(m+1)(m+2)} - \frac{n(n-1)C \cdot I(m+3, n-2)}{(m+1)(m+2)(m+3)} +$$

$$+ \frac{n(n-1)(n-2)C}{(m+1)(m+2)(m+3)} \int_a^b (\xi - a)^{m+3} \xi (b - \xi)^{n-3} d\xi.$$

Prin urmare, după n pași se va obține

$$\bar{\xi} = \frac{C \cdot I(m+1, n)}{m+1} - \frac{nC \cdot I(m+2, n-1)}{(m+1)(m+2)} - \frac{n(n-1)C \cdot I(m+3, n-2)}{(m+1)(m+2)(m+3)} -$$

$$- \dots - \frac{n(n-1) \dots (n-(n-2))C \cdot I(m+n, n-(n-1))}{(m+1)(m+2)(m+3) \dots (m+n)} +$$

$$+ \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-(n-1))C}{(m+1)(m+2)(m+3)\dots(m+n)} \int_a^b (\xi - a)^{m+n} \xi (b - \xi)^{n-n} d\xi$$

Se va ține cont de

$$\int_a^b (\xi - a)^{m+n} \xi d\xi = \frac{1}{m+n+1} \int_a^b [(\xi - a)^{m+n+1}]' \xi d\xi \Rightarrow$$

$$\int_a^b (\xi - a)^{m+n} \xi d\xi = \frac{1}{(m+n+1)} (\xi - a)^{m+n+1} \xi \Big|_a^b - \frac{1}{m+n+1} \int_a^b (\xi - a)^{m+n+1} d\xi$$

$$\int_a^b (\xi - a)^{m+n} \xi d\xi = \frac{(b-a)^{m+n+1} b}{m+n+1} - \frac{(b-a)^{m+n+2}}{(m+n+1) \cdot (m+n+2)}$$

și deoarece $I(m, n) = \frac{m! n!}{(m+n+1)!} (b-a)^{m+n+1}$ rezultă

$$\bar{\xi} = - \frac{C(m+1)! n! (b-a)^{m+n+2}}{(m+n+2)! (m+1)} - \frac{Cn(m+2)! (n-1)! (b-a)^{m+n+2}}{(m+n+2)! (m+1)(m+2)} -$$

$$= - \frac{Cn(n-1)(m+3)! (n-2)! (b-a)^{m+n+2}}{(m+1)(m+2)(m+3)(m+n+2)!} - \dots -$$

$$- \frac{Cn(n-1)\dots\dots\dots 2(m+n)! 1! (b-a)^{m+n+2}}{(m+1)(m+2)\dots\dots\dots (m+n)(m+n+2)!} +$$

$$+ C \frac{(b-a)^{m+n+1} bn(n-1)\dots 1}{(m+n+1)(m+n)\dots(m+1)} - C \frac{(b-a)^{m+n+2} n(n-1)(n-2)\dots 1}{(m+n+2)(m+n+1)(m+n)\dots(m+1)} .$$

$$\bar{\xi} = - \frac{Cm! n! (b-a)^{m+n+2}}{(m+n+2)!} n + C \frac{b(b-a)^{m+n+1} n! m!}{(m+n+1)!} - \frac{(b-a)^{m+n+2} n! m!}{(m+n+2)!} C .$$

Dar $C = \frac{(n+m+1)!}{n! m! (b-a)^{m+n+1}}$, prin urmare se obține

$$\bar{\xi} = - \frac{(m+n+1)! m! n! (b-a)^{m+n+2}}{n! m! (b-a)^{m+n+1} (m+n+2)!} n +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{(n+m+1)!}{n! m! (b-a)^{m+n+1}} \frac{b(b-a)^{m+n+1} n! m!}{(m+n+1)!} - \frac{(b-a)^{m+n+2} n! m! (n+m+1)!}{(m+n+2)! n! m! (b-a)^{n+m+1}} = \\
 & = -\frac{n(b-a)}{m+n+2} + b - \frac{b-a}{m+n+2} = \frac{-nb + na + mb + nb + 2b - b + a}{m+n+2}.
 \end{aligned}$$

Astfel, rezultă

$$\boxed{\bar{\xi} = \frac{a(n+1) + b(m+1)}{m+n+1}}.$$

P13. Se consideră variabilele aleatoare $x, y, z \in \mathbb{R}$, caracterizate prin funcția de distribuție $P(x, y, z) = C x^2 y^2 z^2 e^{-a(x^2 + y^2 + z^2)}$, cu a, C constante strict pozitive. Să se determine:

- 1) dimensiunea mărimii $P(x, y, z)$;
- 2) constanta C și dimensiunea acesteia;
- 3) funcția de distribuție pentru fiecare dintre variabile x, y, z ;
- 4) abaterea standard pentru x, y, z ;
- 5) funcția de distribuție a mărimii $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$;
- 6) abaterea standard a mărimii r ;
- 7) funcția de distribuție a mărimii $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$;
- 8) abaterea standard a mărimii ρ .

Rezolvare

1) Se consideră un eveniment Σ care constă din faptul că cele trei variabile aleatoare x, y, z se află în elementul infinitezimal de volum

$dV = dx dy dz$, adică $x \in [x, x + dx]$, $y \in [y, y + dy]$ și $z \in [z, z + dz]$, așa cum este sugerat în figura 3.

Probabilitatea de realizare a acestui eveniment este
 $dp = P(x, y, z) dx dy dz \Rightarrow dp = P(x, y, z) dV$, în care $P(x, y, z)$ este funcția de distribuție a celor 3 variabile.

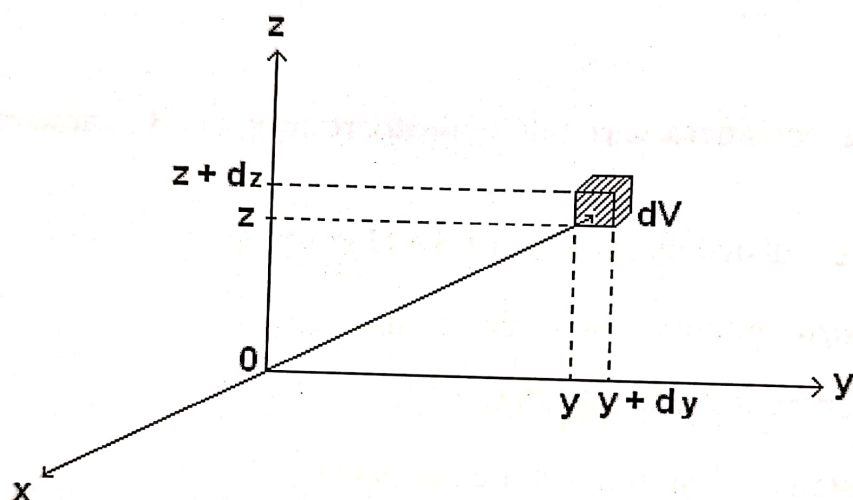


Fig. 3

Se va determina dimensiunea funcției de distribuție $P(x, y, z)$, ținând cont de faptul că exponențiala este o funcție adimensională și va rezulta $[P] = [C] \cdot [x]^2 [y]^2 [z]^2$. Dar, nu se cunoaște dimensiunea constantei C .

Se apelează la relația $dp = P(x, y, z) dx dy dz \Rightarrow [dp] = [P] \cdot [x] \cdot [y] \cdot [z]$. Deoarece probabilitatea este o mărime adimensională $\Rightarrow [dp] = 1 \Rightarrow [P] = \left[\frac{1}{xyz} \right]$.

Prin urmare, se obține $[P] = [x]^{-1} \cdot [y]^{-1} \cdot [z]^{-1}$.

2) Dimensiunea constantei C o aflăm din

$$[P] = [C] \cdot [x]^2 \cdot [y]^2 \cdot [z]^2 \Rightarrow [x]^{-1} \cdot [y]^{-1} \cdot [z]^{-1} = C[x]^2 \cdot [y]^2 \cdot [z]^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow [C] = [x]^{-3} \cdot [y]^{-3} \cdot [z]^{-3}.$$

În cazul în care $[x] = [y] = [z] = L \Rightarrow [C] = L^{-9}$.

Valoarea constantei C o vom afla din condiția de normare

$$\int_V dp = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, y, z) dx dy dz = 1 \Rightarrow \\ \Rightarrow C \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 y^2 z^2 e^{-a(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz = \\ = C \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-ay^2} dy \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-az^2} dz = 1.$$

Se cunoaște pentru integralele de tip Poisson formula

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{d}{da}, \text{ care prin derivare în raport cu } a \text{ conduce la relația}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (-1)x^2 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi}(-1) \frac{1}{2} \frac{1}{a^{3/2}} \text{ și prin urmare, se obține pentru}$$

integrala din expresia de calcul a constantei C rezultatul

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{3/2}}.$$

$$\text{Rezultă } C \left(\frac{\pi^{1/2}}{2a^{3/2}} \right)^3 = 1 \Rightarrow C \frac{\pi^{3/2}}{2^3 a^{9/2}} = 1 \Rightarrow$$

$$C = \frac{2^3 a^{9/2}}{\pi^{3/2}}.$$

3) Se va calcula funcția de distribuție a variabilei aleatoare x . Pentru aceasta se consideră evenimentul Σ' ce constă în faptul că variabila aleatoare x se află în intervalul infinitezimal $[x, x + dx]$. Probabilitatea acestui eveniment este $dp' = P(x)dx$, unde $P(x)$ = funcția de distribuție a variabilei x .

Evenimentul Σ' este alcătuit dintr-o reuniune de evenimente incompatibile, corespunzătoare faptului că $x \in [x, x + dx]$, iar $y \in \mathcal{R}$ (ia orice valoare), $z \in \mathcal{R}$ (ia orice valoare). Reuniunea se face în legătură cu variabilele y și z . Conform teoremei de scriere a probabilității reuniunii unor evenimente incompatibile ca suma probabilităților evenimentelor corespunzătoare, se obține

$$dp' = \int_{\substack{y \in \mathcal{R} \\ z \in \mathcal{R}}} dp \Rightarrow P(x)dx = \int_{\substack{y \in \mathcal{R} \\ z \in \mathcal{R}}} P(x, y, z) dx dy dz \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P(x) = \int_{\substack{y \in \mathcal{R} \\ z \in \mathcal{R}}} P(x, y, z) dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, y, z) dy dz.$$

Ținând cont de formula funcției de distribuție

$$P(x, y, z) = C x^2 y^2 z^2 e^{-a(x^2 + y^2 + z^2)} \quad \text{rezultă}$$

$$P(x) = C \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 y^2 z^2 e^{-a(x^2 + y^2 + z^2)} dy dz$$

$$P(x) = C x^2 e^{-ax^2} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-ay^2} dy \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-az^2} dz =$$

$$P(x) = \frac{2^3 a^{9/2}}{\pi^{3/2}} \frac{\pi^{1/2} \pi^{1/2}}{2^2 a^{6/2}} x^2 e^{-ax^2} = \frac{2a^{3/2}}{\pi^{1/2}} x^2 e^{-ax^2}.$$

Se va proceda în mod asemănător la determinarea mărimilor $P(y)$, $P(z)$ și datorită simetriei funcției de distribuție $P(x, y, z)$, în x, y, z se vor obține rezultatele:

$$P(x) = \frac{2a^{3/2}}{\pi^{1/2}} x^2 e^{-ax^2}$$

$$P(y) = \frac{2a^{3/2}}{\pi^{1/2}} y^2 e^{-ay^2}$$

$$P(z) = \frac{2a^{3/2}}{\pi^{1/2}} z^2 e^{-az^2}.$$

4) Se vor calcula abaterea standard pentru x, y, z .

Pentru a determina abaterea standard a variabilei x din formula $\Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2}$, se vor calcula valorile medii $\bar{x}$ și $\overline{x^2}$.

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx = \frac{2a^{3/2}}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = 0, \quad \text{deoarece funcția de}$$

integrat este impară.

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x) dx = \frac{2a^{3/2}}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx.$$

Se cunoaște pentru integrala de tip Poisson expresia

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{3/2}} \left| \frac{d}{da} \right| \text{ și prin derivare în raport cu } a \text{ rezultă}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} -x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2} (-1) \frac{3}{2} \frac{1}{a^{5/2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3\pi^{1/2}}{4a^{5/2}}.$$

$$\text{Rezultă } \overline{x^2} = \frac{2a^{3/2}}{\pi^{1/2}} \frac{3\pi^{1/2}}{4a^{5/2}} = \frac{3}{2a}$$

$$\text{Prin urmare, se obține } \Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2} = \sqrt{\frac{3}{2a}}.$$

Din motive de simetrie $\Rightarrow \Delta x = \Delta y = \Delta z \Rightarrow$

$$\boxed{\Delta x = \Delta y = \Delta z = \sqrt{\frac{3}{2a}}}.$$

Observație

O altă metodă de calcul pentru $\bar{x}$, respectiv $\overline{x^2}$ constă în utilizarea mărimii $P(x, y, z)$, conform definiției.

Fie trei variabile aleatoare x, y, z (pot fi și mai multe) cu intervalele corespunzătoare $x \in [a, b]$, $y \in [c, d]$, $z \in [e, m]$ și fie $P(x, y, z)$ funcția de distribuție a celor trei variabile. Fie $f(x, y, z)$ o funcție oarecare de cele 3 variabile aleatoare.

Se definește media acestei funcții expresia matematică

$$\overline{f(x, y, z)} = \int_a^b \int_c^d \int_e^m f(x, y, z) \cdot P(x, y, z) dx dy dz.$$

În particular, dacă f nu depinde de toate cele trei variabile, $\bar{f}$ se calculează după aceeași expresie de calcul.

Prin urmare, se vor calcula integralele

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x P(x, y, z) dx dy dz$$

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x, y, z) dx dy dz$$

care vor conduce la aceleași rezultate ca în cazul primei metode.

5) Se va determina funcția de distribuție a mărimii $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

În acest scop, se consideră un eveniment E ce constă în faptul că variabila aleatoare r se află în intervalul infinitesimal $[r, r + dr]$. Acest eveniment are probabilitatea de realizare $dp_E = P(r)dr$, unde $P(r)$ este funcția de distribuție a mărimii $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Intervalului infinitesimal $[r, r + dr]$ îi corespunde în spațiul tridimensional o pătură sferică, de grosime dr (fig. 4).

Ținând cont de simetria sferică a problemei, vom trece la coordonate sferice (r, θ, φ) , $P(x, y, z) \rightarrow P(r, \theta, \varphi)$.

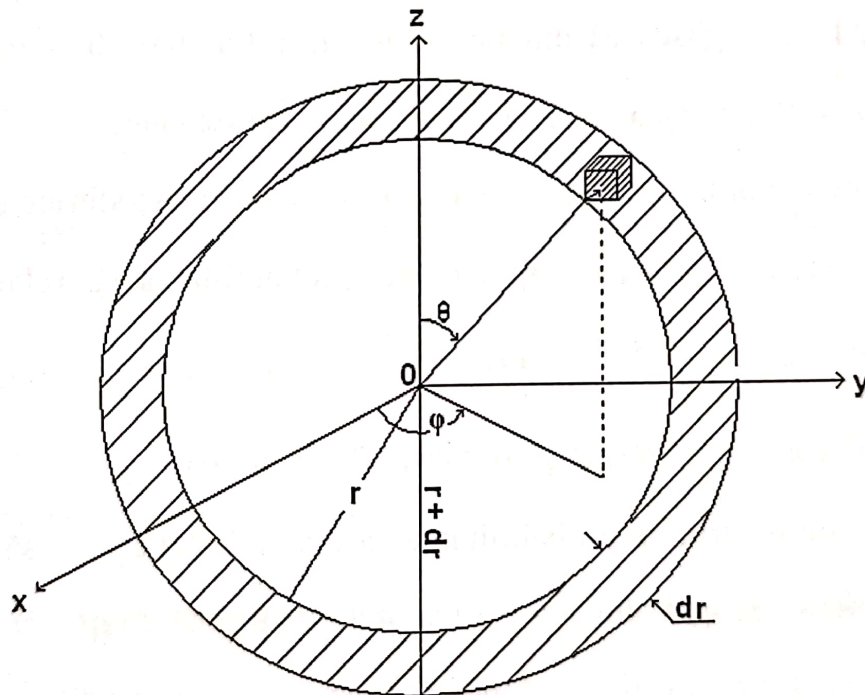


Fig. 4

Relațiile de trecere de la coordonatele carteziene la coordonatele sferice sunt:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} .$$

Prin urmare, rezultă

$$P(r, \theta, \varphi) = C r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi r^2 \cos^2 \theta \cdot e^{-ar^2}$$

$$P(r, \theta, \varphi) = C r^6 \sin^4 \theta \cos^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi e^{-ar^2} .$$

Deoarece stratul sferic are o grosime foarte mică dr , punctele din acest strat diferă între ele doar prin unghiurile θ și φ .

Se cunoaște expresia matematică a probabilității ca un punct $M(x, y, z)$ să se găsească într-un volum infinitezimal $dV = dx dy dz$, de forma $dp = P(x, y, z) dx dy dz$ în coordonate carteziane.

Deoarece volumul infinitezimal dV în coordonate sferice este $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$, se obține pentru probabilitatea dp relația

$$dp = P(r, \theta, \varphi) \cdot dr d\theta d\varphi \cdot r^2 \sin \theta \Rightarrow$$

$$dp = C r^8 \sin^5 \theta \cos^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \cdot e^{-ar^2} dr d\theta d\varphi .$$

Se poate determina probabilitatea ca punctul $M(x, y, z)$ să se afle în stratul sferic de grosime dr , ca sumă de probabilități dp , sumarea făcându-se după valorile unghiurilor θ și φ . Vom apela la teorema de scriere a probabilității unei reuniuni de evenimente incompatibile ca sumă a probabilităților evenimentelor. Rezultă

$$dp_E = \sum_{\substack{\theta \in [0, \pi] \\ \varphi \in [0, 2\pi]}} dp$$

$$P(r)dr = \int_{\substack{\theta \in [0, \pi] \\ \varphi \in [0, 2\pi]}} C \cdot r^8 \sin^5 \theta \cos^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \cdot e^{-ar^2} dr d\theta d\varphi$$

$$P(r) = Cr^8 e^{-ar^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^5 \theta \cos^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi d\theta d\varphi =$$

$$= C \cdot r^8 e^{-ar^2} \int_0^\pi \sin^5 \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi d\varphi \Rightarrow$$

$$P(r) = C' \cdot r^8 e^{-ar^2} (*).$$

Constanta C' o vom afla din condiția de normare

$$\int_0^\infty P(r)dr = 1 \Rightarrow C' \cdot \int_0^\infty r^8 e^{-ar^2} dr = 1.$$

Se apelează la calculul integralei

$$\int_0^\infty r^4 e^{-ar^2} dr = \frac{3\pi^{1/2}}{4a^{5/2}} \left| \frac{d}{da} \right| \text{ și prin derivare în raport cu } a \text{ se obține}$$

$$\int_0^\infty -r^6 e^{-ar^2} dr = \frac{3\pi^{1/2}}{4} (-1) \frac{5}{2} \frac{1}{a^{7/2}} \left| \frac{d}{da} \right| \text{ și prin derivare în raport cu } a \Rightarrow$$

$$\int_0^\infty r^8 e^{-ar^2} dr = 2 \cdot \int_0^\infty r^8 e^{-ar^2} dr = \frac{3\pi^{1/2}}{8} \frac{5 \cdot 7}{2} \frac{1}{a^{9/2}} = \frac{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \pi^{1/2}}{2^4 a^{9/2}} \Rightarrow$$

$$\int_0^\infty r^8 e^{-ar^2} dr = \frac{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \pi^{1/2}}{2^5 a^{9/2}} (**).$$

Se introduce valoarea integralei (**) în condiția de normare și se obține constanta

$$C' = \frac{2^5 a^{9/2}}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \pi^{1/2}}$$

și prin substituție în relația (*) rezultă

$$\boxed{P(r) = \frac{2^5 a^{9/2}}{7!! \pi^{1/2}} r^8 e^{-ar^2}}.$$

6) Se va determina abaterea standard a mărimii r din formula

$\Delta r = \sqrt{\overline{r^2} - \bar{r}^2}$. În acest scop, se vor calcula mediile $\bar{r}$ și $\bar{r^2}$.

$$\bar{r} = \int_0^\infty r P(r) dr = \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} P(x, y, z) dx dy dz$$

și în coordonate sferice rezultă

$$\bar{r} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r P(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta \cdot dr d\theta d\varphi = \frac{2^5 a^{9/2}}{7!! \pi^{1/2}} \underbrace{\int_0^\infty r^9 e^{-ar^2} dr}_{\mathfrak{I}}$$

Pentru a calcula $\mathfrak{I}$, se pornește de la integrala

$$\int_0^\infty r e^{-ar^2} dr = -\frac{1}{2a} \int_0^\infty e^{-ar^2} d(-ar^2) = -\frac{1}{2a} e^{-ar^2} \Big|_0^\infty \Rightarrow$$

$$\int_0^\infty r e^{-ar^2} dr = \frac{1}{2a} \left| \frac{d}{da} \right| \text{ se derivează în raport cu } a \text{ și se obține integrala}$$

$$\int_0^\infty r^3 e^{-ar^2} dr = \frac{1}{2a^2} \left| \frac{d}{da} \right| \text{ care se derivează, din nou, în raport cu } a \text{ și așa}$$

mai departe, pas cu pas, până se ajunge la integrala $\mathfrak{I}$.

$$\int_0^\infty r^5 e^{-ar^2} dr = \frac{1 \cdot 2}{2a^3} \left| \frac{d}{da} \right| \Rightarrow \int_0^\infty r^7 e^{-ar^2} dr = \frac{3}{a^4} \left| \frac{d}{da} \right| \Rightarrow$$

$$\mathfrak{I} = \int_0^\infty r^9 e^{-ar^2} dr = \frac{3 \cdot 4}{a^5}.$$

Substituind $\mathfrak{I}$ în formula pentru $\bar{r}$, rezultă

$$\bar{r} = \frac{2^5 a^{9/2}}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \pi^{1/2}} \cdot \frac{3 \cdot 4}{a^5} = \frac{2^7}{5 \cdot 7 \cdot \pi^{1/2} a^{1/2}}.$$

Se calculează

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 P(r) dr = \frac{2^5 a^{9/2}}{7!! \pi^{1/2}} \int_0^\infty r^{10} e^{-ar^2} dr, \text{ în care se apelează la}$$

$$\int_0^\infty r^8 e^{-ar^2} dr = \frac{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \pi^{1/2}}{2^5 a^{9/2}} \left| \frac{d}{da} \right|$$

și după un raționament asemănător cu cel din cazul anterior, prin derivare în raport cu a , se obține

$$\int_0^\infty r^{10} e^{-ar^2} dr = \frac{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \pi^{1/2}}{2^5 a^{11/2}} \frac{9}{2}.$$

Rezultă

$$\overline{r^2} = \frac{2^5 a^{9/2}}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \pi^{1/2}} \cdot \frac{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9 \pi^{1/2}}{2^6 a^{11/2}} = \frac{9}{2a}.$$

Se obține pentru abaterea standard a mărimii r formula

$$\Delta r = \sqrt{\overline{r^2} - \overline{r}^2} = \sqrt{\frac{9}{2a} - \frac{2^{14}}{5^2 7^2 \pi a}} = \frac{\sqrt{9 \cdot 5^2 7^2 \pi - 2^{15}}}{5 \cdot 7 \sqrt{2\pi a}}$$

$$\Delta r = \frac{1}{35} \sqrt{\frac{9 \cdot 25 \cdot 49 \cdot \pi - 2^{15}}{2\pi a}} \approx \frac{0.49}{\sqrt{a}} \Rightarrow \boxed{\Delta r \approx \frac{0.49}{\sqrt{a}}}.$$

7) Se va determina funcția de distribuție a mărimii $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$. În acest scop, se presupune un eveniment A ce constă în faptul că ρ se află în intervalul infinitesimal $[\rho, \rho + d\rho]$. Probabilitatea acestui eveniment este $dp_A = P(\rho) d\rho$, unde $P(\rho)$ reprezintă funcția de distribuție a variabilei aleatoare ρ .

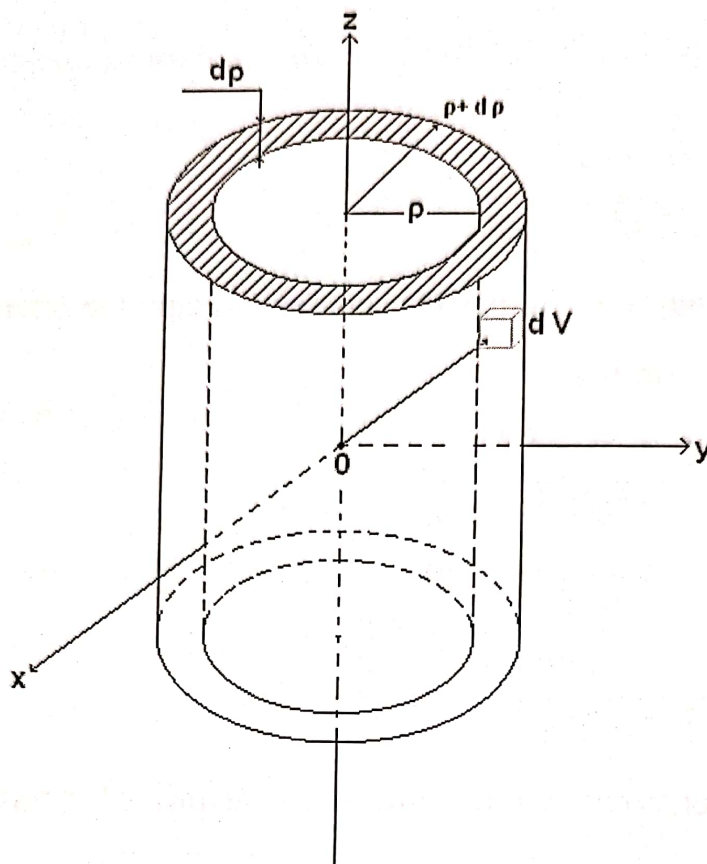


Fig.5

Deoarece $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, vom trece la coordonatele cilindrice (ρ, φ, z) . Relațiile de legătură între coordonatele carteziene și coordonatele cilindrice sunt:

$$\begin{cases} x = \rho \cos \varphi \\ y = \rho \sin \varphi \\ z = z \end{cases}.$$

Intervalului infnitezimal $\rho \in [\rho, \rho + d\rho]$ îi corespund punctele din pătura cilindrică infinită (ca urmare a faptului că z poate fi oarecare, deoarece ρ nu depinde de z) ilustrată în figura 5.

Dacă probabilitatea evenimentului Σ , notată $dp = dp_{\Sigma}$, reprezintă probabilitatea ca un punct $M(x, y, z)$ să se găsească în volumul infinitezimal $dV = dx dy dz$ și cum evenimentul A este constituit dintr-o reuniune de evenimente Σ incompatibile (reuniunea făcându-se după $\varphi \in [0, 2\pi]$ și după $z \in \mathfrak{R}$, pătura cilindrică având grosimea foarte mică $d\rho$, iar ρ pentru punctele din pătură nu variază), aplicând teorema de adunare a probabilităților evenimentelor incompatibile, rezultă

$$dp_A = \int_{\substack{\varphi \in [0, 2\pi] \\ z \in \mathfrak{R}}} S dp \Rightarrow P(\rho) d\rho = \int_{\substack{\varphi \in [0, 2\pi] \\ z \in \mathfrak{R}}} S P(\rho, \varphi, z) \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\rho, \varphi, z)} d\rho d\varphi dz,$$

în care $D = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\rho, \varphi, z)}$ este determinantul funcțional al transformării.

Se obține

$$P(\rho, \varphi, z) = C \rho^2 \cos^2 \varphi \rho^2 \sin^2 \varphi z^2 e^{-a(\rho^2 + z^2)}$$

$$P(\rho, \varphi, z) = C \rho^4 z^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi e^{-a(\rho^2 + z^2)}.$$

Se calculează

$$D = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\rho, \varphi, z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \rho} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} & \frac{\partial x}{\partial z} \\ \frac{\partial y}{\partial \rho} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} & \frac{\partial y}{\partial z} \\ \frac{\partial z}{\partial \rho} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} & \frac{\partial z}{\partial z} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \varphi & -\rho \sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \rho \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \Rightarrow$$

$$D = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\rho, \varphi, z)} = \rho \cos^2 \varphi + \rho \sin^2 \varphi = \rho.$$

Se obține

$$P(\rho) = C \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \rho^5 z^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi e^{-a(\rho^2+z^2)} d\varphi dz =$$

$$= C \rho^5 e^{-a\rho^2} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-az^2} dz = C_1 \rho^5 e^{-a\rho^2},$$

în care $C_1 = \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-az^2} dz$.

Constanta C_1 se află din condiția de normare

$$\int_0^{\infty} P(\rho) d\rho = 1 \Rightarrow C_1 \int_0^{\infty} \rho^5 e^{-a\rho^2} d\rho = C_1 \cdot \Psi = 1,$$

unde s-a notat integrala $\Psi = \int_0^{\infty} \rho^5 e^{-a\rho^2} d\rho$.

Pentru a calcula integrala Ψ , se pornește de la $\int_0^{\infty} \rho e^{-a\rho^2} d\rho$ și rezultă $C_1 \frac{1}{a^3} = 1 \Rightarrow C_1 = a^3$,

iar după substituție, se obține

$$P(\rho) = a^3 \rho^5 e^{-a\rho^2}.$$

8) Se calculează abaterea standard a mărimii ρ , cu ajutorul relației

$$\Delta\rho = \sqrt{\overline{\rho^2} - \bar{\rho}^2}.$$

În prealabil se determină valorile medii $\bar{\rho}$ și $\overline{\rho^2}$.

$$\bar{\rho} = \int_0^{\infty} \rho P(\rho) d\rho = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{x^2 + y^2} P(x, y, z) dx dy dz.$$

$$\bar{\rho} = a^3 \int_0^{\infty} \rho^6 e^{-a\rho^2} d\rho = a^3 \frac{1}{2} \cdot \frac{3\pi^{1/2}}{4} \cdot \frac{5}{2} \frac{1}{a^{7/2}} = \frac{15\pi^{1/2}}{16a^{1/2}}.$$

$$\overline{\rho^2} = a^3 \int_0^{\infty} \rho^7 e^{-a\rho^2} d\rho = a^3 \cdot \frac{3}{a^4} = \frac{3}{a}.$$

Se obține

$$\Delta\rho = \sqrt{\frac{3}{a} - \frac{225\pi}{256a}} = \sqrt{\frac{256 \cdot 3 - 225\pi}{256a}} = \frac{\sqrt{768 - 225\pi}}{16\sqrt{a}}$$

$$\boxed{\Delta\rho = \frac{0.49}{\sqrt{a}}}$$

P14. Să se reprezinte în spațiul fazelor traiectoria pentru o particulă care se mișcă între doi pereți perfect reflectători (plane paralele), pe direcția perpendiculară pe aceștia. Distanța dintre pereți este $2a$.

Rezolvare

În contextul fizicii statistice, starea microscopică a unui sistem fizic reprezentat ca un sistem clasic de particule este identificată cu starea mecanică a sistemului.

În abordarea lui Hamilton a mecanicii, starea mecanică momentană a sistemului de particule este complet determinată de valorile momentane ale coordonatelor generalizate $(q_1, q_2, \dots, q_s)$ și ale impulsurilor generalizate conjugate $(p_1, p_2, \dots, p_s)$, unde s = numărul gradelor de libertate ale sistemului. Mulțimea formată din coordonatele generalizate și impulsurile generalizate constituie ansamblul coordonatelor canonice $x = (q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s)$.

Conform definiției date de Gibbs, spațiul euclidian de dimensiune $2s$, în care coordonatele canonice sunt interpretate drept coordonate carteziane ale punctelor spațiului, se numește spațiul fazelor. Unei stări mecanice a sistemului îi corespunde în spațiul fazelor un punct, numit

punct reprezentativ. Evoluția stării mecanice a sistemului este descrisă de mișcarea punctului reprezentativ pe traiectorie.

Starea mecanică momentană a particulei din problemă este complet determinată de coordonatele canonice $x = (q, p)$, deci spațiul fazelor este de dimensiune 2 (fig. 6).

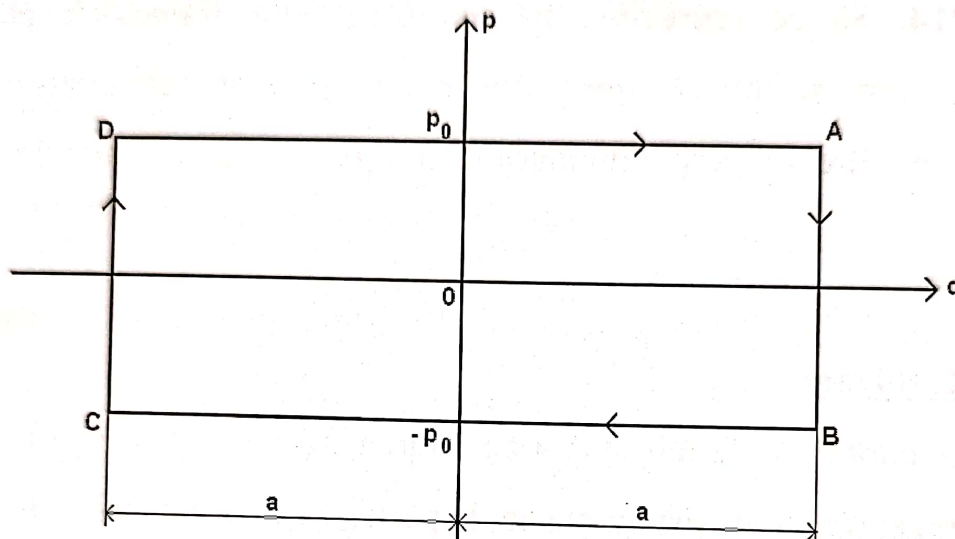


Fig. 6

Evoluția stării mecanice a particulei este reprezentată în figura 6. Pereții fiind perfect reflectători, nu modifică modulul impulsului mecanic al particulei, ci doar sensul acestuia. Dacă se notează cu p_0 valoarea algebrică a impulsului inițial, în spațiul de la un perete la celălalt, impulsul suferă o variație de la valoarea algebrică p_0 la valoarea $-p_0$ și invers.

P15. Să se determine traiectoria în spațiul fazelor pentru un corp de masă m care se mișcă în câmp gravitațional, astfel încât, la înălțimea $z = z_0$ are viteza $v = v_0$.

Rezolvare

Conform legii conservării energiei totale, rezultă

$$E_0 = E = ct., \text{ în care energia totală este } E = E_c + E_p,$$

$$\text{energia cinetică în mecanica clasică} = E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \text{ și}$$

$$\text{energia potențială } E_p = mgz.$$

Se obțin ecuațiile

$$\frac{p_0^2}{2m} + mgz_0 = \frac{p^2}{2m} + mgz = E_0$$

$$z = \frac{E_0}{mg} - \frac{p^2}{2m^2g}$$

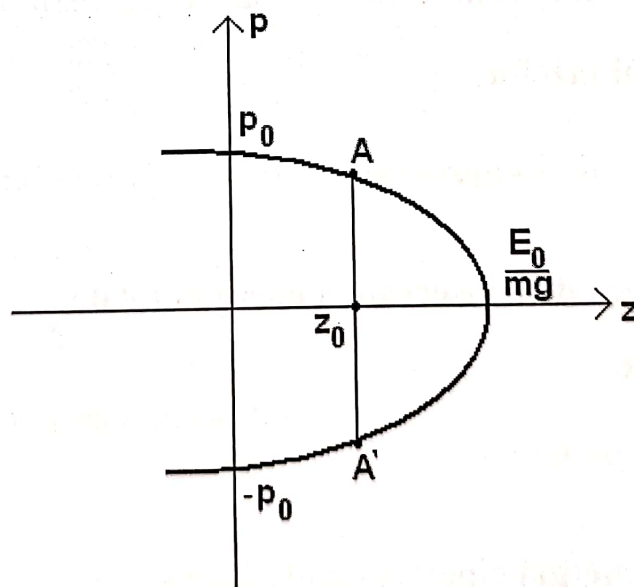


Fig. 7

$$z = \left(\frac{p_0^2}{2m} + mgz_0 \right) \frac{1}{mg} - \frac{p^2}{2m^2g}$$

$$z = \frac{p_0^2}{2m^2g} + z_0 - \frac{p^2}{2m^2g}$$

$$z = z_0 + \frac{1}{2m^2g}(p_0^2 - p^2).$$

Ecuatiile anterioare conduc la reprezentarea traiectoriei punctului reprezentativ în spațiul fazelor ($q = z, p$) din figura 7.

P16. Să se determine ecuația traiectoriei în spațiul fazelor pentru o particulă de masă m și sarcină electrică $Q_1 = -e < 0$, care se mișcă în vid, sub acțiunea unei forțe coulombiene de atracție către o sarcină fixă $Q_2 = e_1 > 0$. Viteza inițială a sarcinii negative este $v_0 = 0$, iar distanța inițială până la sarcina fixă este r_0 . Să se reprezinte grafic ecuația traiectoriei în spațiul fazelor.

Rezolvare

Se aplică legea de conservare a energiei totale

$$E_0 = E = ct., \text{ în care}$$

$$E = E_C + E_P = \text{energia totală}$$

$$E_C = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \text{energia cinetică nerelativistă}$$

$$E_P = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{ee_1}{4\pi\epsilon_0 r} = \text{energia potențială de interacțiune electrostatică.}$$

Energia totală a sarcinii electrice Q_1 este

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{ee_1}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Viteza inițială a sarcinii negative este $v_0 = 0 \Rightarrow p_0 = 0 \Rightarrow E_{co} = 0 \Rightarrow$

$$E_0 = -\frac{ee_1}{4\pi\epsilon_0 r_0}.$$

Pe măsură ce particula cu sarcina negativă Q_1 se apropie de cea fixă Q_2 , viteza sarcinii Q_1 crește, deci crește energia cinetică, dar scade energia potențială (E_p crește în modul), astfel încât suma lor rămâne constantă.

$$\frac{p^2}{2m} - \frac{ee_1}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{ee_1}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

$$p^2 = 2m \left(\frac{ee_1}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{ee_1}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) = \frac{ee_1 m}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right).$$

Ecuatia traiectoriei punctului reprezentativ în spațiul fazelor este

$$p = \pm \sqrt{\frac{e_1 e_2 m}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)}$$

Se observă următoarea comportare:

- dacă $r \rightarrow 0 \Rightarrow p \rightarrow \pm\infty$;

- dacă $p \rightarrow 0 \Rightarrow r \rightarrow r_0$.

Se folosesc substituțiile $\frac{ee_1 m}{2\pi\epsilon_0} = A$, $\frac{A}{r_0} = B$

și se obține ecuația traiectoriei în spațiul fazelor sub forma

$$p = \pm \sqrt{A \frac{1}{r} - A \frac{1}{r_0}} = \pm \sqrt{\frac{A}{r} - B}$$

Se notează $p_1 = \sqrt{\frac{A}{r} - B}$, $p_2 = -\sqrt{\frac{A}{r} - B}$.

$$\left. \frac{dp_1}{dr} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{-\frac{1}{r^2}}{2\sqrt{\frac{A}{r} - B}} \right|_{r=r_0} = - \left. \frac{1}{2r^2 \sqrt{\frac{A}{r} - B}} \right|_{r=r_0} = - \frac{1}{2r_0^2 \sqrt{\frac{A}{r_0} - B}} < 0$$

$$\left. \frac{dp_2}{dr} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{\frac{1}{r^2}}{2\sqrt{\frac{A}{r} - B}} \right|_{r=r_0} = \frac{1}{2r_0^2 \sqrt{\frac{A}{r_0} - B}} > 0.$$

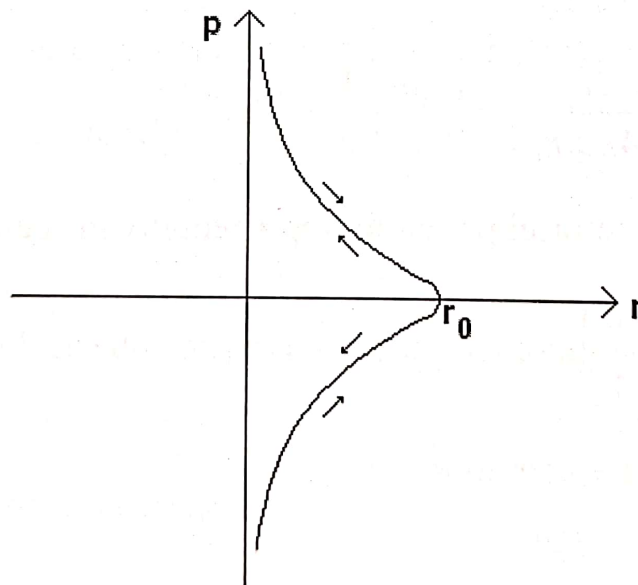


Fig. 8

În concluzie, ecuația traiectoriei punctului reprezentativ în spațiul fazelor este reprezentată în figura 8. Au fost evidențiate cele două sensuri posibile de parcurs ale curbei.

P17. Să se traseze traiectoriile în spațiul fazelor pentru un oscilator armonic liniar.

Rezolvare

Se aplică legea de conservare a energiei totale

$E_i = E_f = ct. = E$, în care $E = E_c + E_p =$ energia totală,

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \text{energia cinetică},$$

$$E_p = \frac{kx^2}{2} = \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \text{energia potențială},$$

$k =$ constanta elastică, $m =$ masa, $\omega =$ pulsația, $x =$ elongația.

Se consideră coordonatele canonice ($q = x, p$). Rezultă ecuația în spațiul fazelor

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} = E \Rightarrow \boxed{\frac{p^2}{2mE} + \frac{m\omega^2 q^2}{2E} = 1}.$$

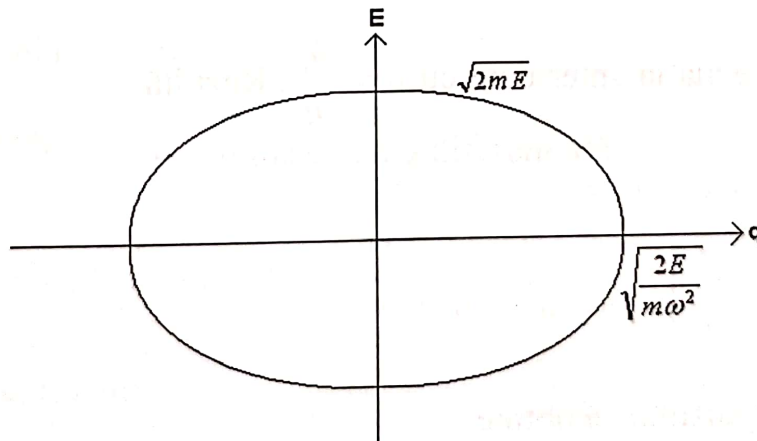


Fig.9

Traectoria în spațiul fazelor este o elipsă, reprezentată în figura 9.

P18. Să se determine traiectoriile în spațiul fazelor pentru un oscilator armonic amortizat cu masa m , pulsația oscilațiilor libere ω_0 și coeficientul de amortizare γ . Să se deducă variația în timp a volumului în spațiul fazelor.

Rezolvare

Ecuatia diferențială a unui oscilator armonic amortizat este

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x^2 = 0 \quad , \text{ în care } \dot{x} = \frac{dx}{dt} \quad , \quad \ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2} \quad ,$$

$x =$ elongația, $\gamma =$ coeficientul de amortizare, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} =$ pulsația oscilațiilor libere (neamortizate), $k =$ constanta elastică.

Dacă variabila x este chiar coordonata generalizată q , ecuația diferențială devine

$$\ddot{q} + \gamma \dot{q} + \omega_0^2 q = 0 \quad .$$

Se înmulțește ecuația anterioară cu $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$. Rezultă

$$\dot{q}\ddot{q} + \gamma \dot{q}^2 + \omega_0^2 \dot{q}q = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\dot{q}^2}{2} \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{q^2}{2} \right) \omega_0^2 + \gamma \dot{q}^2 = 0 \quad (*)$$

Din relația impulsului se obține

$$p = mv = m \frac{dx}{dt} = m\dot{x} = m\dot{q} \Rightarrow \dot{q} = \frac{p}{m} \quad (**).$$

Se înlocuiește relația (**) în formula (*). Rezultă

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{p^2}{2m^2} \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{q^2}{2} \right) \omega_0^2 + \gamma \frac{p^2}{m^2} = 0 \quad |(\cdot)m \Rightarrow$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{p^2}{2m} \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{q^2}{2} \right) m \omega_0^2 + \gamma \frac{p^2}{m} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{m \omega_0^2 q^2}{2} \right] + \gamma \frac{p^2}{m} = 0.$$

În cele ce urmează se consideră cazul unui oscilator armonic amortizat, în limita amortizărilor slabe, $\omega_0 \tau \gg 1$, unde $\tau = \frac{m}{\gamma}$.

Dacă se ține de cont de

$$\frac{p^2}{m} = \frac{p^2}{2m} + \frac{p^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m \omega_0^2 q^2}{2},$$

prin substituție, rezultă

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{m \omega_0^2 q^2}{2} \right] + \gamma \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{m \omega_0^2 q^2}{2} \right] = 0.$$

Dacă hamiltonianul este

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m \omega_0^2 q^2}{2}, \text{ se obține ecuația diferențială}$$

$$\frac{dH}{dt} + \gamma H = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dt} = -\gamma H \Rightarrow \frac{dH}{H} = -\gamma dt.$$

Prin integrare, rezultă

$$\ln \left(\frac{H}{H_0} \right) = -\gamma t, \text{ în care } H_0 = H(t_0 = 0) \Rightarrow$$

$$H = H_0 \exp(-\gamma t) \quad (***)$$

Prin urmare, energia oscilatorului scade exponențial în timp.

Relația (***) mai poate fi scrisă și sub forma

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 q^2}{2} = \left(\frac{p_0^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 q_0^2}{2} \right) \exp(-\gamma t) = E_0 \exp(-\gamma t) \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{p^2}{2mE_0 \exp(-\gamma t)} + \frac{q^2}{\frac{2E_0}{m\omega_0^2} \exp(-\gamma t)} = 1}.$$

Aceasta este ecuația unei elipse cu semiaxele variabile în timp. Prin urmare, traiectoriile în spațiul fazelor sunt spirale eliptice (fig. 10).

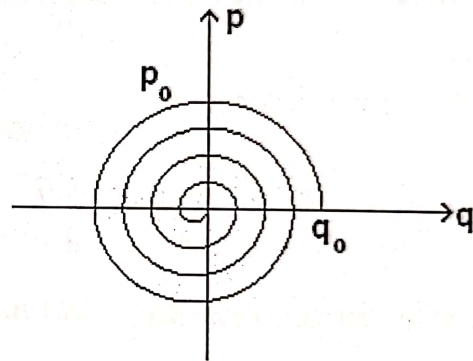


Fig.10

Volumul în spațiul fazelor se calculează din relația

$$\Gamma(t) = \int dp dq,$$

$$\text{dar } p(t) = p_0 \exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right), \text{ pentru că } p^2 = p_0^2 \exp(-\gamma t)$$

$$\text{și } q(t) = q_0 \exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right).$$

$$\Gamma(t) = \int dp dq = \int \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} dp_0 dq_0.$$

Se aplică metoda transformărilor jacobiene

$$\frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial p}{\partial p_0} & \frac{\partial p}{\partial q_0} \\ \frac{\partial q}{\partial p_0} & \frac{\partial q}{\partial q_0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right) \end{vmatrix} = \exp(-\gamma t).$$

Prin substituție, rezultă

$$\Gamma(t) = \exp(-\gamma t) \int dp_0 dq_0 = \Gamma(0) \exp(-\gamma t)$$

$$\boxed{\Gamma(t) = \Gamma(0) \exp(-\gamma t)}.$$

Prin urmare, volumul în spațiul fazelor scade exponențial în timp.

P19. Capacitatea calorică la volum constant a unui sistem macroscopic este exprimată prin formula $C_V = \alpha T^n$ ($\alpha = \text{ct.} > 0, n > 1$).

Să se determine:

- entropia sistemului $S = S(T)$, la $V = \text{ct.}$;
- numărul de stări accesibile ale sistemului, $\Omega(E)$, dacă volumul este constant, E fiind energia sistemului.

Rezolvare

Capacitatea calorică la volum constant se exprimă prin formula

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T},$$

în care $S = S(T, V)$ este entropia sistemului și a cărei diferențială are expresia

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV.$$

Pe parcursul unui proces izocor ($V = ct.$) rezultă

$$(dS)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT.$$

Se ține cont de relația $C_V = \alpha T^n$. Se obține

$$(dS)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \frac{\alpha T^n}{T} dT = \alpha T^{n-1} dT.$$

Prin integrare, rezultă

$$S = \int_0^T C_V \frac{dT'}{T'} = \int_0^T \alpha T'^{n-1} dT' = \frac{\alpha}{n} T^n \Rightarrow \boxed{S(T) = \frac{\alpha}{n} T^n}.$$

Ecuția lui Boltzmann este

$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)$, în care $\Omega(E, V, N)$ = numărul de stări accesibile sistemului caracterizat prin parametrii (E, V, N) .

Dacă $V, N = ct. \Rightarrow$

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \Rightarrow \Omega(E) = \exp \left[\frac{S(E)}{k_B} \right] = \exp \left(\frac{\alpha}{n} T^n / k_B \right) \quad (*)$$

Dar formula capacității calorice la volum constant în funcție de energie este

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \text{ din care se obține}$$

$$E = \int C_V dT' = \int \alpha T'^n dT' = E_0 + \frac{\alpha}{n+1} T^{n+1} \Rightarrow$$

$$T = \left[\frac{n+1}{\alpha} (E - E_0) \right]^{\frac{1}{n+1}} \quad (**).$$

Se substituie (**) în relația (*). Rezultă

$$\Omega(E) = \exp \left\{ \frac{\alpha}{n} \left[\frac{n+1}{\alpha} (E - E_0) \right]^{\frac{n}{n+1}} \frac{1}{k_B} \right\}$$

$$\boxed{\Omega(E) = \exp \left[\frac{\alpha}{k_B n} \left(\frac{n+1}{\alpha} \right)^{\frac{n}{n+1}} (E - E_0)^{\frac{n}{n+1}} \right]} .$$

P20. Să se determine volumul în spațiul fazelor pentru un sistem format din N oscilatori liniar armonici identici, independenți, care oscilează cu aceeași frecvență.

Rezolvare

Hamiltonianul pentru un oscilator liniar armonic are expresia

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2, \text{ în care } q = x = \text{elongația.}$$

Hamiltonianul pentru un sistem de N oscilatori independenți este

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right) = E$$

Se presupune că oscilatorii sunt identici $m_i = m$, $i = \overline{1, N}$ și că oscilează cu aceeași pulsație $\omega_i = \omega$. Se folosesc notațiile:

$$(*) \left\{ \begin{array}{l} \frac{p_i^2}{2m_i} = X_i^2 \\ \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 = X_{i+N}^2 \end{array} \right. \Rightarrow$$

$$\sum_{i=1}^N (X_i^2 + X_{i+N}^2) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{2N} X_i^2$$

Volumul în spațiul fazelor este dat de formula

$$\xi(E) = \frac{1}{h^N} \iint_{\sum \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right) \leq E} d^N q \cdot d^N p, \text{ în care se substituie (*).}$$

Se obține

$$\xi(E) = \frac{1}{h^N} \iint_{\sum_{i=1}^{2N} X_i^2 \leq E} d^N q \cdot d^N p$$

Deoarece $p_i = \sqrt{2mX_i} \Rightarrow dp_i = \sqrt{2m} dX_i$ și

$$X_i = X_{i+N} \sqrt{\frac{2}{m\omega^2}} \Rightarrow dX_i = \sqrt{\frac{2}{m\omega^2}} dX_{i+N} = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{\omega} dX_{i+N}.$$

Din expresia $\xi(E)$, prin substituție, rezultă

$$\xi(E) = \frac{1}{h^N} \left[\prod_{i=1}^N \frac{2}{\omega_i} \right] \int_{\sum_{i=1}^{2N} X_i^2 \leq E} dX_1 \dots dX_{2N}.$$

Dar volumul sferei de rază r în spațiul cu N dimensiuni este

$$V_N(r) = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} r^N \Rightarrow V_{2N}(E) \int_{\sum_{i=1}^{2N} X_i^2 \leq E} dX_1 \dots dX_{2N} = \frac{\pi^N}{\Gamma(N+1)} E^N,$$

unde Γ este funcția Gamma a lui Euler, $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$.

Prin înlocuire, se obține

$$\xi(E) = \frac{1}{h^N} \left[\prod_{i=1}^N \left(\frac{2}{\omega} \right) \right] \frac{\pi^N}{\Gamma(N+1)} E^N = \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega} \right)^N \frac{\pi^N}{\Gamma(N+1)} E^N$$

și ținând cont de faptul că pentru $z = N$, notat $z = N$, $\Gamma(N+1) = N!$, rezultă formula volumului în spațiul fazelor

$$\xi(E) = \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \frac{1}{N!}, \text{ unde } \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

P21. Pornind de la distribuția microcanonică, să se demonstreze formula lui Dalton pentru un amestec de gaze perfecte, $P = \sum_i P_i$, în care P este presiunea totală și P_i sunt presiunile parțiale ale amestecului de gaze.

Rezolvare

Hamiltonianul sistemului reprezentat de amestecul de gaze perfecte are formula

$$H = \sum_{\alpha=1}^r H_{\alpha},$$

în care r = numărul de componente chimice din amestecul de gaze și

H_{α} = hamiltonianul unei componente din amestec.

$$H_{\alpha} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \Rightarrow H = \sum_{\alpha=1}^r \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \leq E,$$

$$\text{în care } p_{i\alpha} = \sqrt{2m_{\alpha}E} x_{i\alpha}.$$

Conform teoriei generale, se cunoaște

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{3(N_1+\dots+N_r)}} \frac{1}{N_1! N_2! \dots N_r!} \int_{H \leq E} dp^{(1)} dq^{(1)} \dots dp^{(r)} dq^{(r)},$$

Din relațiile

$$\Gamma(E) = \prod_{\alpha=1}^r \left[\frac{(2m_{\alpha})^{\frac{3N_{\alpha}}{2}}}{h^{3N_{\alpha}} N_{\alpha}!} V^{N_{\alpha}} \int_{\sum_{\alpha} \sum_i x_{i\alpha}^2 \leq E} \prod_{i,\alpha} dx_{i\alpha} \right] \Rightarrow$$

$$V^n = \frac{\pi^{n/2} r^n}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}, \quad n = 3N, \quad r = E^{1/2}$$

$$\Gamma(E) = \prod_{\alpha=1}^r \frac{1}{N_{\alpha}!} \left[\left(\frac{2m_{\alpha}}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^{N_{\alpha}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \Rightarrow$$

$$\Gamma(E) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \prod_{\alpha=1}^r \frac{1}{N_{\alpha}!} \left[\left(\frac{2\pi m_{\alpha} E}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^{N_{\alpha}}.$$

Din formula lui Boltzmann se obține

$$S(E, V, N_1, \dots, N_r) = k_B \ln \Gamma(E)$$

$$S(E, V, N_1, \dots, N_r) = k_B \ln \left[\frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \prod_{\alpha=1}^r \frac{1}{N_{\alpha}!} \left[\left(\frac{2\pi m_{\alpha} E}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^{N_{\alpha}} \right] =$$

$$= -k_B \ln \left[\left(\frac{3N}{2}\right)! \right] + \sum_{\alpha=1}^r \left\{ N_{\alpha} k_B \ln \left[\left(\frac{2\pi m_{\alpha} E}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - N_{\alpha} k_B \ln \left(\frac{N_{\alpha}}{e} \right) \right\} =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^r \left\{ N_{\alpha} k_B \ln \left[\left(\frac{2\pi m_{\alpha} E}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - N_{\alpha} k_B \ln \left(\frac{N_{\alpha}}{e} \right) \right\} - \frac{3N}{2} k_B \ln \left(\frac{3N}{2e} \right)$$

$$S(E, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_{\alpha=1}^r N_{\alpha} k_B \ln \left[\left(\frac{2\pi m_{\alpha} E}{h^2} \right)^{3/2} \frac{eV}{N_{\alpha}} \left(\frac{e}{N} \right)^{3/2} \right].$$

Din ecuația de stare

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, \{N_{\alpha}\}}, \text{ rezultă}$$

$$\frac{P}{T} = \sum_{\alpha=1}^r N_{\alpha} \frac{k_B}{V} = \frac{k_B N}{V} \Rightarrow$$

formula lui Dalton

$$P = \sum_{\alpha=1}^r \frac{N_{\alpha} k_B T}{V} = \sum_{\alpha=1}^r P_{\alpha}, \quad P_{\alpha} = \text{presiune parțială.}$$

P22. Pentru o particulă ce se mișcă în interiorul unui cub de volum V , să se calculeze mărimile $\Gamma(E)$, $\Omega(E; \Delta E)$, corespunzătoare comportării clasice a particulei.

Rezolvare

Hamiltonianul particulei este

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \leq E, \quad x, y, z \in V.$$

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^3} \int_{(V)} dx dy dz \int_{H \leq E} dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} \int_{H \leq E} dp_x dp_y dp_z,$$

$$\text{în care } \int_{(V)} dx dy dz = V.$$

Din relația

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = E \Rightarrow \frac{p_x^2}{2mE} + \frac{p_y^2}{2mE} + \frac{p_z^2}{2mE} = 1 \Rightarrow$$

$$\left(\frac{p_x}{\sqrt{2mE}}\right)^2 + \left(\frac{p_y}{\sqrt{2mE}}\right)^2 + \left(\frac{p_z}{\sqrt{2mE}}\right)^2 = 1$$

rezultă

$$\int_{H \leq E} dp_x dp_y dp_z = \text{volumul sferei cu raza } \sqrt{2mE}.$$

Prin urmare, se obține

$$\Gamma(E) = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2}.$$

Densitatea de stări se calculează astfel

$$\omega(E) = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{h^3} \frac{3}{2} (2m)^{3/2} E^{1/2} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}.$$

Numărul de stări accesibile ale sistemului, cu energia cuprinsă în intervalul $[E, E + \Delta E]$, este

$$\Omega(E; \Delta E) = \omega(E) \Delta E = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \Delta E$$

$$\Omega(E; \Delta E) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \Delta E.$$

P23. Fie $\vec{v}$ viteza punctului reprezentativ din spațiul fazelor cu $2sN$ dimensiuni. Să se demonstreze relația $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$, în care mărimea $\rho = \rho(p, q, t)$ este funcția de distribuție.

Rezolvare

Ca primă etapă a demonstrației se va arăta că punctele reprezentative din spațiul fazelor se comportă asemănător unui fluid incompresibil, pentru care densitatea masică este constantă, $\rho = ct.$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \rho \cdot \operatorname{div} \vec{v} \text{ și din ecuația de continuitate rezultă } \operatorname{div} \vec{v} = 0.$$

Viteza punctului reprezentativ din spațiul fazelor este

$$\vec{v} = \left(\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{sN}, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{sN} \right) \text{ și prin urmare se obține}$$

$$\operatorname{div} \vec{v} = \sum_{i=1}^{sN} \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right).$$

Evoluția în timp a sistemului este descrisă de ecuațiile canonice hamiltoniene

$$\dot{p}_i = \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i}, \quad i = 1, \dots, sN \Rightarrow$$

$$\operatorname{div} \vec{v} = \sum_{i=1}^{sN} \left[-\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)}{\partial p_i} + \frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right)}{\partial q_i} \right] = \sum_{i=1}^{sN} \left(-\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right).$$

Dar derivatele parțiale mixte sunt egale

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \Rightarrow \boxed{\operatorname{div} \vec{v} = 0}.$$

Se va calcula

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \rho \cdot \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \rho = \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \rho,$$

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \vec{v} \cdot \sum_{i=1}^{sN} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \vec{u}_{p_i} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \vec{u}_{q_i} \right) = \sum_{i=1}^{sN} \left(\dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right)$$

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \sum_{i=1}^{sN} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right) = \{\rho, H\}.$$

Din teoria generală se cunoaște ecuația Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0, \text{ sau } \frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}.$$

Dar $\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \{\rho, H\}$, deci se obține ecuația din enunț

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0} \quad (*),$$

relație care din punct de vedere matematic este de forma ecuației de continuitate din hidrodinamică și din electromagnetism.

Pentru a explica semnificația mărimilor din ecuația (*) în cazul mișcării punctului reprezentativ în spațiul fazelor, se înmulțește ecuația cu $dpdq$. Rezultă

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} dpdq + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) dpdq = 0$$

și prin integrare se obține

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \rho dpdq + \int \operatorname{div}(\rho \vec{v}) dpdq &= 0 \\ \text{Ecuația Green - Gauss - Ostrogradski} & \\ \int \operatorname{div}(\rho \vec{v}) dpdq &= \int_{(\Sigma)} \rho \vec{v} d\vec{\Sigma} = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d}{dt} \int \rho dpdq = - \int_{(\Sigma)} \rho \vec{v} d\vec{\Sigma} = 0$$

$\Rightarrow$ mărimea $\rho\vec{v}$ are semnificație asemănătoare cu cea a mărimii $\vec{j} = \rho\vec{v}$ din cazul fluidelor (densitatea superficială a curentului de fluid) și de aceea descrie „un curent de probabilitate”.

P24. În cazul distribuției canonice, să se determine expresiile matematice ca funcții de integrala de stare ale următoarelor mărimi: entropia, energia internă, entalpia liberă și entalpia.

Rezolvare

Conform teoriei generale, integrala de stare pentru distribuția canonică este

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{sN} N!} \int e^{-\beta H} dp dq,$$

în care H = hamiltonianul sistemului, N = numărul de particule, s = numărul de grade de libertate al unei particule din sistem,

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

În contextul fizicii statistice clasice, funcția de distribuție a sistemului se exprimă prin formula

$$\rho(H) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}.$$

Energia liberă se definește ca transformata Legendre a energiei interne în raport cu temperatura prin relația

$$F = F(T, V, N) = U - TS.$$

Diferențiala energiei libere este

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN.$$

Din formula lui Boltzmann, energia liberă are expresia

$$F = -k_B T \ln Z(T, V, N).$$

Entropia sistemului se determină din ecuația de stare

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B \ln Z(T, V, N) + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$S = k_B \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \right].$$

O altă ecuație de stare corespunzătoare entropiei este

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T,$$

ceea ce permite determinarea presiunii ca funcție de integrala de stare.

Energia internă se calculează astfel

$$U = F + TS = -k_B T \ln Z + k_B T \ln Z + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V.$$

Entalpia liberă este definită prin relația

$$G = U - TS + PV = F + PV =$$

$$= -k_B T \ln Z + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = k_B T \left[-\ln Z + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \right]$$

$$G = k_B T \left[-\ln Z + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \right].$$

Entalpia se calculează astfel

$$H = U + PV = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T =$$

$$\boxed{H = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right]} .$$

P25. Din teoria generală a distribuției macrocanonice, să se deducă ecuațiile de stare ale gazului ideal monoatomic.

Rezolvare

Hamiltonianul sistemului se exprimă prin relația

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

deoarece sistemul este format din N particule (molecule de gaz), fiecare cu câte $s = 3$ grade de libertate.

Suma de stare macrocanonică este

$$Z(T, V, \mu) = \sum_N \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp dq e^{-\beta(H - \mu N)} = \sum_N e^{\beta \mu N} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp dq e^{-\beta H(p, q)}$$

$$Z(T, V, N) = \sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N = \exp \left\{ e^{\beta \mu} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] \right\} .$$

Potențialul macrocanonic se calculează din formula fundamentală

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z(T, V, \mu) = -k_B T e^{\beta \mu} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right],$$

$$\Omega = U - TS - \mu N = -PV .$$

Dacă în sistem există un singur fel de particule, rezultă una dintre ecuațiile de stare

$$P(T, V, \mu) = -\frac{\Omega}{V} = k_B T e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Entropia se determină dintr-o altă ecuație de stare asociată potențialului macrocanonic

$$S = S(T, V, \mu) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu},$$

$$S = k_B e^{\beta\mu} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - \frac{\mu}{T} e^{\beta\mu} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] +$$

$$+ k_B T e^{\beta\mu} \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} T^{1/2} V$$

$$S = k_B \left[e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V - \frac{\mu}{k_B T} e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V + e^{\beta\mu} \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right]$$

$$S = k_B \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] e^{\beta\mu} \left[1 - \frac{\mu}{k_B T} + \frac{3}{2} \right]$$

$$S(T, V, \mu) = k_B \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right) \cdot \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] e^{\beta\mu}.$$

A treia ecuație de stare asociată potențialului macrocanonic conduce la determinarea valorii medii a numărului de particule

$$\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = e^{\beta\mu} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right].$$

Energia internă a gazului ideal este

$$U = \langle H \rangle = \Omega + TS + \mu \langle N \rangle =$$

$$U = -k_B T e^{\beta\mu} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] + T k_B e^{\beta\mu} \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right) \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] + \\ + \mu e^{\beta\mu} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] = \frac{3}{2} k_B T e^{\beta\mu} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] \Rightarrow$$

ecuația de stare a energiei interne pentru gazul ideal monoatomic

$$\boxed{U = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T}.$$

Din formula dedusă anterior

$$P(T, V, \mu) = k_B T e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2},$$

se obține ecuația de stare care exprimă presiunea gazului ideal ce conține în medie $\langle N \rangle$ molecule, sub forma

$$\boxed{P = \langle N \rangle k_B T}.$$

P26. Să se determine raportul de ocupare, atât în cazul unei distribuții macrocanonice, cât și în cazul unei distribuții canonice, pentru un sistem format din N molecule de gaz ideal monoatomic, aflate într-un vas de volum V , dacă în vas se mai află și un corp solid care conține N_1 centri de adsorbție. Fiecare dintre centri poate adsorbi câte o moleculă cu energie $-\varepsilon$ (energie măsurată în raport cu energia moleculelor de gaz, care se consideră nulă).

Rezolvare

1. Cazul distribuției macrocanonice

Considerând moleculele independente, rezultă

$Z = Z_1^N$, în care Z_1 = suma de stări pentru o singură moleculă.

Gazul se comportă ca un rezervor de particule la temperatura T .

Se aplică distribuția macrocanonică pentru a calcula suma de stări pentru o particulă. Se va face următorul raționament:

- dacă $n = 0 \rightarrow$ centrul de adsorbție este neocupat;
- dacă $n = 1 \rightarrow$ centrul de adsorbție este ocupat.

Suma de stări pentru o singură moleculă este

$$Z_1 = \sum_{n=0,1} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)n} = 1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)}.$$

Potențialul macrocanonic se calculează din formula fundamentală

$$\Omega = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln Z_1 = -Nk_B T \ln[1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)}]$$

Numărul mediu de molecule adsorbite se calculează din ecuația de stare

$$\langle N_1 \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T = Nk_B T \beta \frac{e^{\beta(\varepsilon+\mu)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)}} = N \frac{e^{\beta\mu}}{e^{\beta\mu} + e^{-\beta\varepsilon}}.$$

Raportul de ocupare se determină din formula

$$\theta = \frac{\langle N_1 \rangle}{N} = \frac{e^{\beta\mu}}{e^{\beta\mu} + e^{-\beta\varepsilon}}.$$

Din ecuația presiunii pentru gazul ideal monoatomic (determinată în problema anterioară) se obține

$$\begin{aligned}
 P(T, V, \mu) &= e^{\beta\mu} k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \Rightarrow \\
 \Rightarrow e^{\beta\mu} &= \frac{P}{k_B T} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{-3/2} \Rightarrow \\
 \Rightarrow \theta &= \frac{\frac{P}{k_B T} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{-3/2}}{\frac{P}{k_B T} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + e^{-\beta\epsilon}} = \frac{P}{P + e^{-\beta\epsilon} k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}} \\
 \boxed{\theta} &= \frac{P}{P + P_0(T)}.
 \end{aligned}$$

2. Cazul distribuției canonice

$$Z = Z_1^N = \left[1 + e^{\beta(\epsilon + \mu)} \right]^N = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} e^{\beta\mu N_1} e^{\beta\epsilon N_1}$$

$$\text{Dar } Z(T, V, \mu) = \sum_N \sum_n e^{-\beta(E_{N,n} - \mu N)}$$

Suma de stare canonică a sistemului cu N_1 particule adsorbite este

$$Z(T, N_1) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} e^{\beta\epsilon N_1}$$

$$Z(T, \mu) = \sum_{N_1=0}^N e^{\beta\mu N_1} Z(T, N_1)$$

$$Z(T, N_1) = \int_0^\infty d\Gamma(E) e^{-\beta E} dE = \int_0^\infty \omega(E) e^{-\beta E} dE \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \delta(E + N_1 \epsilon) = \omega(E)$$

Energia liberă se calculează din ecuația



$$F(T, N_1) = -k_B T \ln Z(T, N_1) =$$

$$= -\varepsilon N_1 - k_B T \left[N \ln \left(\frac{N}{e} \right) - N_1 \ln \frac{N_1}{e} - (N - N_1) \ln \frac{N - N_1}{e} \right] =$$

$$F(T, N_1) = -\varepsilon N_1 - k_B T \left[N \ln \frac{N}{N - N_1} + N_1 \ln \frac{N - N_1}{N_1} \right].$$

Din ecuația de stare rezultă

$$\mu_1 = \frac{\partial F}{\partial N_1} = -\varepsilon - k_B T \ln \left(\frac{N - N_1}{N_1} \right)$$

$$\mu = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N - N_1} \right]$$

La echilibru, cele două potențiale trebuie să fie egale. Rezultă

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \mu_1 \\ PV &= (N - N_1) k_B T \Rightarrow \frac{V}{N - N_1} = \frac{k_B T}{P} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\mu_1 = -\varepsilon - k_B T \ln \left(\frac{N - N_1}{N_1} \right) = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N - N_1} \right] \Rightarrow$$

$$-\ln e^\varepsilon - k_B T \ln \frac{N - N_1}{N_1} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N - N_1} \right] \Rightarrow$$

$$-k_B T \ln e^{\varepsilon \beta} - k_B T \ln \left(\frac{N - N_1}{N_1} \right) = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N - N_1} \right]$$

$$\ln e^{\beta \varepsilon} + \ln \left(\frac{N - N_1}{N_1} \right) = \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N - N_1} \right]$$

$$e^{\beta\varepsilon} \frac{N - N_1}{N_1} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P}$$

$$P = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{N_1}{N - N_1} e^{-\beta\varepsilon}$$

$$N_1 k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} = PN - PN_1$$

$$N_1 \left[k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} + P \right] = PN \Rightarrow$$

$$\theta = \frac{N_1}{N} = \frac{P}{P + k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{P}{P + P_0(T)}$$

$$\boxed{\theta = \frac{P}{P + P_0(T)}} .$$

P27. Să se demonstreze formula fundamentală din fizica statistică $S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N; \Delta E)$, numită formula lui Boltzmann.

Rezolvare

Se consideră 2 sisteme macroscopice în contact diaterm (fig. 11).

Peretele separator dintre cele două sisteme este rigid și impermeabil la trecerea particulelor de la un sistem la altul.

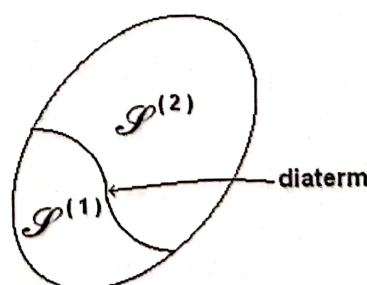


Fig.1

În cele ce urmează se va studia sistemul compus, izolat de mediul exterior, pe baza distribuției microcanonice.

Se va determina numărul de stări accesibile sistemului, caracterizate prin energia cuprinsă în intervalul $[E, E + \Delta E]$, în contextul fizicii clasice.

Hamiltonianul sistemului compus va fi exprimat ca suma funcțiilor Hamilton corespunzătoare sistemelor (1) și (2) și a unui termen de interacțiune $H^{(int)}$

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + H^{(int)}.$$

Deoarece numărul de stări va fi calculat pentru starea de echilibru, stare în care cele două sisteme devin cvasiindependente, se va aplica aproximația $H^{(int)} \rightarrow$ neglijabil. Rezultă

$$H \approx H^{(1)} + H^{(2)}.$$

Numărul de stări accesibile sistemului, caracterizate prin energia cuprinsă în intervalul $[E, E + \Delta E]$, se exprimă prin formula

$$\Omega(E; \Delta E) = \iint_{E \leq E^{(1)} + E^{(2)} \leq E + \Delta E} \omega^{(1)} E^{(1)} \omega^{(2)} E^{(2)} dE^{(1)} dE^{(2)},$$

în care $E^{(1)} + E^{(2)} \approx E$ și $\omega^{(1)}, \omega^{(2)}$ = densitățile de stări.

Se obține

$$\begin{aligned} \Omega(E; \Delta E) &= \int_0^E \omega^{(1)} E^{(1)} dE^{(1)} \int_{E-E^{(1)}}^{E-E^{(1)}+\Delta E} \omega^{(2)} E^{(2)} dE^{(2)} = \\ &= \int_0^E \omega^{(1)} E^{(1)} \Omega^{(2)}(E - E^{(1)}, \Delta E) dE^{(1)} \end{aligned}$$

În ipoteza conform căreia variația de energie ΔE este foarte mică, rezultă relațiile aproximative:

$$\Omega(E; \Delta E) \approx \omega(E) \Delta E.$$

$$\Omega^{(2)}(E - E^{(1)}; \Delta E) \approx \omega^{(2)}(E - E^{(1)}) \Delta E,$$

care prin substituție în expresia matematică a numărului de stări, conduce la formula

$$\omega(E) = \int_0^E \omega^{(1)}(E^{(1)}) \omega^{(2)}(E - E^{(1)}) dE^{(1)} = \int_0^E f(E^{(1)}) dE^{(1)}$$

Deoarece densitățile de stări, $\omega^{(1)}, \omega^{(2)}$, au o evoluție descrescătoare foarte rapidă, funcția

$$f(E^{(1)}) = \omega^{(1)}(E^{(1)}) \omega^{(2)}(E - E^{(1)})$$

este caracterizată printr-un maxim foarte pronunțat la o anumită valoare a variabilei, $E_{max}^{(1)} \xrightarrow{\text{Notata}} E_0^{(1)}$.

Pentru a calcula $\omega(E)$, ne propunem să dezvoltăm funcția $f(E^{(1)})$ în jurul maximului. După cum se știe, condiția de extremum este de anulare a derivatei funcției sau, o condiție echivalentă este cea de anulare a derivatei logaritmice. Se consideră

$$\mathfrak{F}(E^{(1)}) = \ln[f(E^{(1)})] = \ln[\omega^{(1)}(E^{(1)})] + \ln[\omega^{(2)}(E - E^{(1)})]$$

și din $\left. \frac{\partial \mathfrak{F}(E^{(1)})}{\partial (E^{(1)})} \right|_{E^{(1)}=E_0^{(1)}} = 0$, rezultă

$$\frac{\partial \ln[\omega^{(1)}(E_0^{(1)})]}{\partial E_0^{(1)}} + \frac{\partial \ln[\omega^{(2)}(E - E_0^{(1)})]}{\partial E_0^{(1)}} = 0, \text{ în care } E - E_0^{(1)} = E_0^{(2)} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \ln[\omega^{(1)}(E_0^{(1)})]}{\partial E_0^{(1)}} + \frac{\partial \ln[\omega^{(2)} E_0^{(2)}]}{\partial (E - E_0^{(2)})} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln[\omega^{(1)}(E_0^{(1)})]}{\partial E_0^{(1)}} - \frac{\partial \ln[\omega^{(2)} E_0^{(2)}]}{\partial (E_0^{(2)})} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln[\omega^{(1)}(E_0^{(1)})]}{\partial E_0^{(1)}} = \frac{\partial \ln[\omega^{(2)} E_0^{(2)}]}{\partial (E_0^{(2)})} \quad (*) .$$

După stabilirea echilibrului termodinamic, volumul și numărul de particule pentru cele două sisteme aflate în contact se mențin constante. Prin urmare, din egalitatea (*), se deduce că la echilibru termodinamic, funcția

$$\left[\frac{d \ln(\omega(E, V, N))}{dE} \right]_{E=E_0} = \xi(T) = \text{o funcție care depinde numai de } T \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d[\ln(\omega(E, V, N))] = \xi(T) dT \\ \text{Din } \Omega = \omega \cdot \Delta E \end{array} \right. \Rightarrow d[\ln \Omega(E, V, N; \Delta E)] = \xi(T) dE.$$

Deoarece peretele separator dintre cele două sisteme este diaterm, rezultă că între cele două sisteme, schimbul de energie se produce numai sub formă de căldură. Deci, în relația anterioară se face substituția

$$dE = \delta Q \Rightarrow d[\ln \Omega(E, V, N; \Delta E)] = \xi(T) \cdot \delta Q \Rightarrow$$

$$\delta Q = \frac{1}{\xi(T)} d[\ln \Omega(E, V, N; \Delta E)] = B \cdot T d[\ln \Omega(E, V, N; \Delta E)],$$

în care B trebuie să fie o constantă, astfel încât, δQ să devină o diferențială totală exactă și $\xi(T) = \frac{1}{BT}$ să conducă pentru căldură la unitatea de măsură cunoscută.

Din relațiile

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q = BT d[\ln \Omega(E, V, N; \Delta E)] \\ \delta Q = T dS(E, V, N) \end{array} \right. \Rightarrow S(E, V, N) = B \cdot \ln \Omega(E, V, N; \Delta E),$$

în care s-a ales $B = k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K} = \text{constanta lui Boltzmann} \Rightarrow$
 $\Rightarrow \boxed{S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N; \Delta E)}$, formula lui Boltzmann.

P28. Să se determine volumul în spațiul fazelor pentru un amestec de gaze ideale monoatomice.

Rezolvare

În contextul fizicii clasice, se va aplica distribuția microcanonică pentru sistemul reprezentat de amestecul de gaze ideale monoatomice.

Se folosesc notațiile $N_1, N_2, \dots, N_r$ pentru numărul de molecule din fiecare gaz (componentă a sistemului), $m_1, m_2, \dots, m_r$ pentru masele moleculelor de gaz, $r =$ numărul de componente ale sistemului.

Dacă se neglijează interacțiunea dintre componente, hamiltonianul sistemului în starea de echilibru este

$$H = \sum_{\alpha=1}^r \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{1}{2m_{\alpha}} p_i^{(\alpha)^2} = E$$

Volumul în spațiul fazelor se calculează conform relației

$$\xi(E) = \frac{1}{h^{3N} N_1! \dots N_r!} \prod_{\alpha=1}^r \prod_{i=1}^{N_{\alpha}} \int d^3 q_i^{(\alpha)} \cdot \int d^3 p_1^{(1)} \dots d^3 p_{N_1}^{(1)} \dots d^3 p_r^{(r)} \dots d^3 p_{N_r}^{(r)} \cdot \sum_{\alpha=1}^r \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{p_i^{(\alpha)^2}}{2m_{\alpha}} \leq E$$

$$\text{în care } \prod_{\alpha=1}^r \prod_{i=1}^{N_{\alpha}} \int d^3 q_i^{(\alpha)} = V^N.$$

Se face schimbarea de variabilă

$$\frac{p_i^{(\alpha)}}{\sqrt{2m_{\alpha}}} = X_i^{(\alpha)} \Rightarrow d^3 p_i^{(\alpha)} = (\sqrt{2m_{\alpha}})^3 d^3 X_i^{(\alpha)},$$

rezultă

$$\xi(E) = \frac{1}{h^{3N} \prod_{\alpha=1}^r N_{\alpha}!} V^N \int \prod_{\alpha=1}^r (2m_{\alpha})^{\frac{3}{2}N_{\alpha}} \prod_{\alpha=1}^r \prod_{i=1}^{N_{\alpha}} d^3 X_i^{(\alpha)} \Rightarrow$$

$$\xi(E) = \frac{1}{h^{3N}} \left[\prod_{\alpha=1}^r \frac{(2m_{\alpha})^{\frac{3N_{\alpha}}{2}}}{N_{\alpha}!} \right] V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)},$$

în care Γ reprezintă funcția Gamma a lui Euler, $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$.

Se obține

$$\xi(E) = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N \frac{1}{\left(\frac{3N}{2} \right)!}.$$

P29. Să se determine volumul în spațiul fazelor pentru un sistem de N rotatori identici.

Rezolvare

Formula energiei cinetice a solidului rigid cu punct fix (rotator), exprimată în coordonate polare, este

$$E_c = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta),$$

unde I reprezintă momentul de inerție în raport cu polul de rotație.

În acest caz lagrangeianul este egal cu energia cinetică.

$$L = E_c - E_p = E_c = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta).$$

Din formulele impulsurilor generalizate rezultă

$$p_{\phi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = I \dot{\phi} \sin^2 \theta \Rightarrow \dot{\phi} = \frac{p_{\phi}}{I \sin^2 \theta}$$

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta} \Rightarrow \dot{\theta} = \frac{p_\theta}{I}$$

Hamiltonianul solidului rigid cu punct fix este

$$H = p_\phi \cdot \dot{\phi} + p_\theta \dot{\theta} - L = E = E_c$$

$$H = \frac{I}{2} \left[\left(\frac{p_\theta}{I} \right)^2 + \left(\frac{p_\phi}{I \sin^2 \theta} \right)^2 \right] = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right).$$

Pentru un sistem de N rotatori identici, care nu interacționează, hamiltonianul va fi suma funcțiilor Hamilton pentru fiecare componentă

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2I} \left(p_{\theta}^{(i)^2} + \frac{p_{\phi}^{(i)^2}}{\sin^2 \theta^{(i)}} \right)$$

Volumul în spațiul fazelor pentru sistemul de N rotatori identici se calculează astfel

$$\xi(E) = \frac{1}{h^{2N}} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta^{(1)} \dots d\theta^{(N)} \int dp_\phi^{(1)} dp_\theta^{(1)} \dots dp_\phi^{(N)} dp_\theta^{(N)} \sum_{i=1}^N \left(p_{\theta}^{(i)^2} + \frac{p_{\phi}^{(i)^2}}{\sin^2 \theta^{(i)}} \right) \leq 2IE$$

Se face schimbarea de variabilă

$$\frac{p_\phi^{(i)}}{\sin \theta^{(i)}} = p_\theta^{(i+N)} \Rightarrow dp_\phi^{(i)} = \sin^{(i)} \theta dp_\theta^{(i+N)},$$

rezultă

$$\xi(E) = \frac{1}{h^{2N}} (2\pi)^N \left[\int_0^\pi \sin \theta^{(i)} d\theta^{(i)} \right]^N \int \prod_{i=1}^N dp_\theta^{(i)} \sum_{i=1}^N p_\theta^{(i)} \leq 2IE$$

$$\xi(E) = \frac{(4\pi)^N}{h^{2N}} \frac{\pi^N (2IE)^N}{\Gamma(N+1)} = \left(\frac{8I\pi^2 E}{h^2} \right)^N \frac{1}{N!}$$

în care Γ reprezintă funcția Gamma a lui Euler, $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$.

$$\xi(E) = \left(\frac{8I\pi^2 E}{h^2} \right)^N \frac{1}{N!}.$$

P30. În contextul fizicii statistice clasice, să se studieze proprietățile termodinamice ale unui gaz ideal format din N molecule, în contact cu un termostat de temperatură T , închis într-un recipient cu volumul V , dacă legătura dintre energia unei molecule și impuls are expresia $\varepsilon(p) = ap^n$, unde a este o constantă pozitivă, $n > 0$.

Rezolvare

Din relația $\varepsilon(p) = ap^n$, se disting următoarele situații particulare:

- pentru $a = \frac{1}{2m}$, $n = 2 \Rightarrow \varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$;

- pentru $a = c$, $n = 1 \Rightarrow \varepsilon(p) = cp$.

Deoarece sistemul descris în enunțul problemei se suprapune pe prototipul studiat cu ajutorul distribuției canonice, vom aplica relațiile din teoria generală, deduse pentru ansamblul canonic.

Hamiltonianul sistemului este

$$H = \sum_{i=1}^N ap_i^n,$$

și funcția de distribuție are expresia

$$\rho(H) = \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-\beta H},$$

în care $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $Z(T, V, N)$ = funcția de partiție.

Funcția de partiție, numită și sumă de stare, sau sumă statistică, se calculează astfel

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp dq e^{-\beta H} = \frac{1}{N!} Z_1^N,$$

$$Z_1(T, V) = \frac{1}{h^3} \int_{(V)} d^3 r \int d^3 p e^{-\beta a p^n},$$

$$Z_1(T, V) = \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty p^2 e^{-\beta a p^n} dp,$$

unde $d^3 p = dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin \theta d\phi d\theta dp$.

Energia liberă se determină din relația

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left(\frac{e Z_1}{N} \right),$$

în care s-a aplicat formula lui Stirling.

Energia internă rezultă din formula

$$U = \langle H \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta},$$

iar din ecuațiile de stare se obțin mărimile

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N}.$$

Se face schimbarea de variabilă

$$\beta a p^n = t \Rightarrow p = \left(\frac{t}{\beta a} \right)^{\frac{1}{n}} \Rightarrow dp = \frac{t^{\frac{1}{n}-1}}{n} \frac{1}{(\beta a)^{\frac{1}{n}}} dt \Rightarrow$$

$$p^2 dp = \frac{1}{n} \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{3/n} t^{\frac{3}{n}-1} dt \Rightarrow$$

$$Z_1 = \frac{1}{n} \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{3/n} \int_0^\infty t^{\frac{3}{n}-1} e^{-t} dt = \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{3/n} \frac{3}{n} \Gamma\left(\frac{3}{n}\right),$$

în care $\Gamma\left(\frac{3}{n}\right) = \int_0^\infty t^{\frac{3}{n}-1} e^{-t} dt$ este funcția Gamma a lui Euler, cu formula

generală $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$ și care respectă relația $Z \cdot \Gamma(Z) = \Gamma(Z+1)$.

Se obține

$$Z_1 = \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{3/n} \Gamma\left(\frac{3}{n} + 1\right),$$

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \ln\left(\frac{eZ_1}{N}\right) = -Nk_B T \ln\left[\frac{4\pi}{3h^3} \left(\frac{k_B T}{a}\right)^{\frac{3}{n}} \Gamma\left(\frac{3}{n} + 1\right) \frac{eV}{N}\right]$$

Se ține cont de $\ln A\beta^{-3/n} = \ln A - \frac{3}{n} \ln \beta$ și rezultă

$$U(T, V, N) = \frac{3N}{n} k_B T = \frac{3}{n} Nk_B T$$

Se aplică legea echipartiției energiei

$$\langle H \rangle = \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{f} \right) sN k_B T,$$

care, în cazul, problemei conduce la

$$\begin{matrix} r=n \\ s=3 \end{matrix} \Rightarrow \langle H \rangle = \frac{3}{n} k_B T \Rightarrow U = \langle H \rangle = \frac{3}{n} k_B T.$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow PV = Nk_B T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{U - F}{T} = \frac{3}{n} Nk_B + Nk_B \ln \left[\frac{4\pi}{3h^3} \left(\frac{k_B T}{a}\right)^{\frac{3}{n}} \Gamma\left(\frac{3}{n} + 1\right) \frac{eV}{N} \right]$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{n} Nk_B$$

$$C_P = C_V + TV \frac{\alpha_T^2}{\chi_T}, \quad \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}$$

$$C_P = C_V + Nk_B = \frac{3}{n} Nk_B + Nk_B = Nk_B \left(\frac{3}{n} + 1\right)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{3}{n} + 1}{\frac{3}{n}} = \frac{3+n}{3} = 1 + \frac{n}{3}.$$

Dacă $n = 2$ și $\gamma = \frac{5}{3}$ gazul ideal este monoatomic.

Pentru că $N = \text{fixat}$ și $S = ct \Rightarrow T^{\frac{3}{n}} \cdot V = ct.$

$$\left. \begin{array}{l} P^{\frac{3}{n}} V^{\frac{3}{n}+1} = ct. \Rightarrow PV^{1+\frac{n}{3}} = ct. \\ PV^\gamma = ct. \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma = 1 + \frac{n}{3}.$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_B T \ln \left[\frac{4\pi}{3h^3} \left(\frac{k_B T}{a}\right)^{\frac{3}{n}} \Gamma\left(\frac{3}{n} + 1\right) \frac{V}{n} \right].$$

P31. Un sistem are un spectru de energie nedegenerat, de forma $\Sigma_\ell = \ell \varepsilon$, ($\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$). Să se studieze proprietățile termodinamice ale acestui sistem.

Rezolvare

Se consideră sistemul format din N particule

$$\rho(E_n) = \frac{1}{Z(T, N)} e^{-\beta E_n}$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \text{ - sumarea se face pe stări.}$$

În acest caz, neavând degenerare, numărul de stări coincide cu numărul de nivele de energie. Suma de stare a sistemului este $Z = Z_1^N$, unde Z_1 = suma de stare pentru o particulă, în care nu va apărea N pentru că nu există translație.

$$Z_1 = \sum_{l=0}^{n-1} e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_{l=0}^{n-1} e^{-\beta l \varepsilon} = 1 + \frac{1}{e^{\beta \varepsilon}} + \frac{1}{e^{2\beta \varepsilon}} + \dots \Rightarrow$$

Z_1 = progresie geometrică cu rația $e^{-\beta \varepsilon}$.

Dar se cunoaște suma unei progresii geometrice cu rația r și n termeni,

de forma $S_r^n = a_0 \frac{1-r^n}{1-r}$. Rezultă

$$Z_1 = \sum_{l=0}^{n-1} e^{-\beta \varepsilon_l} = 1 \cdot \frac{1-e^{-\beta \varepsilon n}}{1-e^{-\beta \varepsilon}} \Rightarrow Z_1 = \frac{1-e^{-\beta \varepsilon n}}{1-e^{-\beta \varepsilon}} \text{ și } Z = Z_1^N.$$

Energia liberă se calculează din formula

$$F(T, N) = -k_B T \ln Z(T, N) = -N k_B T \ln \frac{1-e^{-\beta \varepsilon n}}{1-e^{-\beta \varepsilon}},$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1-e^{-\beta \varepsilon n}}{1-e^{-\beta \varepsilon}} =$$

$$\begin{aligned}
 U &= -N \frac{\frac{\varepsilon n e^{-\beta \varepsilon n} (1 - e^{-\beta \varepsilon}) - (1 - e^{-\beta \varepsilon n}) e^{-\beta \varepsilon} \varepsilon}{(1 - e^{-\beta \varepsilon})^2}}{\frac{1 - e^{-\beta \varepsilon n}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}} = \\
 &= -N \frac{\varepsilon n e^{-\beta \varepsilon n} (1 - e^{-\beta \varepsilon}) - \varepsilon e^{-\beta \varepsilon} (1 - e^{-\beta \varepsilon n})}{(1 - e^{-\beta \varepsilon}) \cdot (1 - e^{-\beta \varepsilon n})} = \\
 &= N \left[\frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} - \frac{\varepsilon n e^{-\beta \varepsilon n}}{1 - e^{-\beta \varepsilon n}} \right] = N \varepsilon \left(\frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1} - \frac{n}{e^{\beta \varepsilon n} - 1} \right) \\
 F = U - TS \Rightarrow S &= \frac{U - F}{T} = \frac{N \varepsilon}{T} \left[\frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1} - \frac{n}{e^{\beta \varepsilon n} - 1} \right] + N k_B \ln \frac{1 - e^{-\beta \varepsilon n}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} \\
 \langle (\Delta U)^2 \rangle &= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = k_B T^2 C \Rightarrow C = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \\
 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \varepsilon \left(\frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1} - \frac{n}{e^{\beta \varepsilon n} - 1} \right) \right] = \\
 &= N \varepsilon \left(-\frac{\varepsilon e^{\beta \varepsilon}}{(e^{\beta \varepsilon} - 1)^2} + \frac{n^2 \varepsilon e^{\beta \varepsilon n}}{(e^{\beta \varepsilon n} - 1)^2} \right) = \\
 &= N \varepsilon^2 \left(\frac{n^2 e^{\beta \varepsilon n}}{(e^{\beta \varepsilon n} - 1)^2} - \frac{e^{\beta \varepsilon}}{(e^{\beta \varepsilon} - 1)^2} \right) = k_B T^2 C \Rightarrow \\
 \Rightarrow C &= \frac{N \varepsilon^2}{k_B T^2} \left[\frac{n^2 e^{\beta \varepsilon n}}{(e^{\beta \varepsilon n} - 1)^2} - \frac{e^{\beta \varepsilon}}{(e^{\beta \varepsilon} - 1)^2} \right].
 \end{aligned}$$

P32. Să se determine presiunea unui gaz electronic degenerat atunci când potențialul chimic respectă inegalitatea $k_B T \ll \mu$.

Rezolvare

Energia electronului în metal este

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k^2 = \text{modulul pătrat al vectorului de propagare.}$$

$$N = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} + 1}$$

$$\Omega = -k_B T \sum_{\alpha} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)})$$

$$U = \sum_{\alpha} \frac{\varepsilon_{\alpha}}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} + 1}$$

Se notează $\alpha = (\vec{k}, \sigma)$, în care σ descrie starea de spin.

$$\Rightarrow \begin{cases} N = \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \\ k_{\alpha} = \frac{2\pi}{L} n_{\alpha} \\ \Omega = -k_B T \sum_{\vec{k}, \sigma} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}) \\ U = \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \end{cases}$$

$$\sum_{\vec{k}} f(\varepsilon_k) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} f(\varepsilon_k) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk f(\varepsilon_k) =$$

$$= k^2 dk = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_k^{1/2} d\varepsilon_k =$$

$$= \frac{V}{4\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon f(\varepsilon)$$

Rezultă

$$\sum_{\vec{k}, \sigma} f(\varepsilon_k) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon f(\varepsilon)$$

$$\begin{cases} \frac{n}{N} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \\ \Omega = -PV = -\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} k_B T \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \\ U = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \end{cases}$$

$$\Omega = -\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} k_B T \left[\frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \right]_0^\infty - \frac{2}{3} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{(-\beta) e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \Bigg]$$

$$\Omega = -\frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} =$$

$$\Omega = -\frac{2}{3} U = -PV \Rightarrow U = \frac{3}{2} PV$$

Funcția Fermi-Dirac $f_{F-D}(\varepsilon_k) \rightarrow \delta(\varepsilon_F - \mu)$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\frac{3}{2} \cdot 2^{3/2} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right]_0^\infty - \frac{2}{3} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \Bigg] =$$

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}.$$

$$\Omega = -\frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\frac{2}{5} \varepsilon^{5/2} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right]_0^\infty - \frac{2}{5} \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} d\varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \Bigg]$$

$$\Omega = \frac{2V}{15\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} d\varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}.$$

Se folosește aproximația

$$I_F = - \int_0^\infty G(\varepsilon) \frac{d}{d\varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon \approx G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} G''(\mu) (k_B T)^2$$

În cazul densității, se ține cont de:

$$G(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}, \quad G'(\varepsilon) = \frac{3}{2} \varepsilon^{1/2}, \quad G''(\varepsilon) = \frac{3}{4} \varepsilon^{-1/2}.$$

Rezultă

$$I_F = \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{3}{4} \mu^{1/2} (k_B T)^2 = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (k_B T / \mu_F = \varepsilon_F)^2 \right]$$

$$I_F = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{-2/3} \approx \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$\mu(T, n) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k^2 = (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

Se ține cont de

$$G(\varepsilon) = \varepsilon^{5/2}, \quad G'(\varepsilon) = \frac{5}{2} \varepsilon^{3/2}, \quad G''(\varepsilon) = \frac{15}{4} \varepsilon^{1/2}.$$

Se obține

$$I_F = \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{15}{4} \mu^{1/2} (k_B T)^2 = \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (k_B T / \mu)^2 \right]$$

$$I_F \approx \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$I_F = \varepsilon_F^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$I_F = \varepsilon_F^{5/2} \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$I_F = \varepsilon_F^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$\Omega = \frac{2V}{15\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] = -PV$$

$$P(T, n) = \frac{2}{15\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

și

$$P(0, n) = \frac{2}{15\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F.$$

P33. Pentru fluctuațiile energiei în cazul ansamblului canonic să se demonstreze formulele:

$$a) \langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V;$$

$$b) \langle (\Delta E)^3 \rangle = k_B^2 \left[T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right].$$

Rezolvare

Abaterea de la valoarea medie a energiei este

$$\Delta E = E - \langle E \rangle$$

și fluctuația mărimii E se definește prin relația

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle^{1/2} = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle^{1/2} = \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right)^{1/2}$$

Pentru a determina fluctuațiile energiei pornim de la relațiile:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -Z \langle E_n \rangle$$

$$\langle E_n \rangle = U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Se va calcula $\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$ în 2 moduri.

$$\begin{aligned} 1) \quad \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} - \langle E_n \rangle^2 = \langle E_n^2 \rangle - \langle E_n \rangle^2 = \langle (\Delta E)^2 \rangle \end{aligned}$$

Pe de altă parte, rezultă

$$2) \quad \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (-\beta F) = -2 \frac{\partial F}{\partial \beta} - \beta \frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} = k_B T^2 C_V$$

Egalând cele două expresii ale derivatei $\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$, se obține

$$\boxed{\langle \Delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V}.$$

$$\langle (\Delta E)^3 \rangle = \langle E^3 \rangle - 3 \langle E^2 \rangle \langle E \rangle + 2 \langle E \rangle^3 = -\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial \beta^3} = \frac{\partial^3 (\beta F)}{\partial \beta^3}$$

$$\frac{\partial^3(\beta F)}{\partial \beta^3} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-C_V k_B T^2 \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{C_V}{k_B \beta^2} \right) =$$

$$= k_B^2 \left(2T^3 C_V + T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V \right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\langle (\Delta E)^3 \rangle = k_B^2 \left[T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right]}.$$

Bibliografie

1. D. Arovas, *Lectures Notes on Thermodynamics and Statistical Mechanics*, https://courses.physics.ucsd.edu/2010/Spring/physics210a/LECTURES/210_COURSE.pdf. 2013
2. I. Bunget, L. Burlacu, D. Ciobotaru, A. Costescu, V. Florescu, I. Munteanu, M. Rusu, S. Spânulescu, *Compendiu de fizică*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1988.
3. S.B. Cahn, G. D. Mahan, B. E. Nadgorny, *A guide to physics problems*, Part 2, *Thermodynamics, Physical Statistics and Quantum Mechanics*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
4. G. Ciobanu, I. Ghiu, *Probleme de termodinamică și fizică statistică*, Editura Universității din București, 2008.
5. G. Ciobanu, *Termodinamică și fizică statistică*, Editura Tehnică, București, 2004.
6. G. Ciobanu, O. Gherman, L. Saliu, *Fizică moleculară, termodinamică și statistică pentru perfecționarea profesorilor*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
7. G. Ciobanu, *Curs de termodinamică și fizică statistică*, Tipografia Universității din București, 1983.
8. G. Ciobanu, *Termodinamică și fizică statistică. Culegere de probleme*, Tipografia Universității din București, 1979.
9. R. P. Feynman, *Fizica modernă, Mecanică, radiație, căldură*, Editura Tehnică, București, 1969.

10. M. Ignat, S. Opreșan, I. Benea, *Probleme de termodinamică*, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 2002.
11. L. D. Landau, E. M. Lifșitș, *Fizică statistică*, Editura Tehnică, București, 1988.
12. L. Leontie, V. Georgescu, *Termodinamică și fizică statistică. Probleme rezolvate*, Editura Tehnopress, Iași, 2007.
13. G. R. Loftus, E. F. Loftus, *Essence of staistics*, Second Edition, Published by Alfred A. Knopf Inc., New York, 1987.
14. V. P. Nair, *Themodynamics and Statistical Mechanics. A set of lectures*, CUNY City College of New York, 2015, https://academicworks.cuny.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1052&context=cc_oers.
15. S. Petrescu, V. Petrescu, *Principiile Termodinamicii*, Editura Tehnică, București, 1983.
16. C. Plăvițu, I. Petrea, A. Histev, L. Georgescu, D. Borșan, V.Dima, R. Moldovan, *Fizică moleculară. Probleme*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.
17. F. Reif, *Cursul de fizică Berkely*, Vol. V, *Fizică statistică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
18. K. Stowe, *An introduction to Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Second Edition, Cambrige University Press, Published in USA, New York, 2007.
19. Ș. Țițeica, *Curs de fizică statistică și teoria cuantelor*, M. Tudor- Editor științific, ALL Educațional, București, 2000.
20. Ș. Țițeica, *Termodinamica*, Editura Academiei R. S. România, 1982.
21. Y. K. Lim, *Problems and solutions on Thermodynamics and Statistical*